

THERMISCHE
DESORPTIONSSPEKTROSKOPIE
AN ALUMINIUMOXIDOBERFLÄCHEN

Wolfgang Schubart

1981



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548325_0011

THERMISCHE DESORPTIONSSPEKTROSKOPIE AN ALUMINIUMOXIDOBERFLÄCHEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Wolfgang Schubart

München 1981

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Knözinger

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 27.7.1981



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1972 bis Dezember 1977 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Knözinger danke ich für die interessante Themenstellung, seine wertvollen Anregungen und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Gewährung von Personal- und Sachmitteln für dieses Forschungsvorhaben, insbesondere für das Massenspektrometer, gedankt.

Herrn F. Reim und Herrn E. Rupp aus der feinmechanischen Werkstatt des Physikalisch-Chemischen Institutes gebührt Dank für die sorgfältige Ausführung umfangreicher feinmechanischer Arbeiten.

Herrn R. Hierl sei für die Durchführung eines Teils der Austauschversuche gedankt.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Apparatur	10
2.1. Experimentelle Aufgabenstellung	10
2.1.1. Versuchsführung für TPD	14
2.1.2. Prinzip der TPD-Apparatur	15
2.1.3. Besonderheiten der TPD-Technik für poröse Stoffe	18
2.1.4. Apparatives Aufbauprogramm	22
2.2. Reaktor	26
2.2.1. Reaktorgefäß	26
2.2.2. Reaktoranschluß	29
2.3. Temperaturmessung im Reaktor	36
2.3.1. Thermoelemente	36
2.3.2. Bezugswert für Differenztemperatur	37
2.3.3. Bezugswert für Reaktortemperatur	39
2.3.4. Selbstregelnde Brücke mit NTC-Widerstand	41
2.3.5. Schaltungsabgleich	46
2.4. Ofensystem	49
2.4.1. Zwei Methoden der Wärmeübertragung	49
2.4.2. Gebläseofen	51
2.4.3. Hochtemperaturofen	56
2.4.4. Kombiniertes Ofensystem	59
2.5. Temperaturprogrammiergerät	62
2.5.1. Netzspannungsanpassung	62
2.5.2. Motorsteuerung und Schutzschaltung	64
2.6. Wärmeleitfähigkeitsdetektor	68
2.6.1. Filamentauswahl	71
2.6.2. Thermostatisierung	72
2.6.3. Symmetrischer Gasweg	74
2.6.4. Elektrische Stabilisierung	76
2.6.5. Brückenabgleich	77
2.6.6. Versorgungsgerät für Wärmeleitzellen	80

2.7. Gaswegsystem	86
2.7.1. Probengebersystem	87
2.7.2. Stabilisierung der Gasdosierung	92
2.7.3. GC-MS-Interface	95
2.8. Massenspektrometer	98
3. Substanzen und Kalibrierungen	100
3.1. Substanzen	100
3.1.1. Aluminiumoxid	100
3.1.2. Industriegase	101
3.1.3. Pyridin	102
3.2. Kalibrierungen	103
3.2.1. Kompensationsschreiber	103
3.2.2. Thermoelemente	104
3.2.3. Strömungsmesser	106
3.2.4. Wärmeleitfähigkeitsdetektor	107
3.2.4.1. Betriebsdaten	107
3.2.4.2. Kalibrierung	109
3.2.4.3. Fehlerbetrachtung	112
3.2.5. Massenspektrometer	114
3.2.5.1. Linearitätsbereich	114
3.2.5.2. Optimale Dosierung	115
3.2.5.3. Konstanz der Empfindlichkeit	116
3.2.5.4. Standardspektren	119
3.2.5.5. Deuterierungsanalyse	122
3.2.5.5.1. Molekülfraktionierung	125
3.2.5.5.2. C^{13} -Korrektur	130
4. Versuchsprogramm	132
4.1. Untersuchungsmethoden	132
4.2. Auswahl der Versuchsbedingungen	135
4.2.1. Aktivierung	135
4.2.2. Vorbelegungsprozeß	136
4.2.3. Thermodesorption	140
4.2.4. IR-Spektroskopie	141

5. Messungen und Ergebnisse	144
5.1. Kohlendioxid	144
5.1.1. Versuchsparameter	144
5.1.2. Adsorption	145
5.1.2.1. Frontalanalyse und Strömungskalorimetrie	145
5.1.2.2. Adsorptionsmessungen	155
5.1.3. Thermodesorption	163
5.1.3.1. Einflüsse der Vorbehandlung	163
5.1.3.1.1. Aktivierungsdauer	163
5.1.3.1.2. Adsorptionsdruck	164
5.1.3.1.3. Isotherme Desorptionszeit	165
5.1.3.2. Vorbelegungsstemperatur	174
5.1.3.2.1. Desorbierte Mengen	174
5.1.3.2.2. Aktivierungsenergien der Desorption	179
5.1.3.2.3. Diskussion	187
5.1.3.3. Aktivierungstemperatur	195
5.1.4. Pyridinvergiftung	204
5.1.5. IR-spektroskopische Ergebnisse	206
5.1.5.1. Pyridin	207
5.1.5.2. Kohlendioxid	209
5.1.6. Zusammenfassung und Diskussion	223
5.2. Äthylen	230
5.2.1. Auswahl der Versuchsbedingungen	232
5.2.1.1. Vermeidung von Polymerisation	232
5.2.1.2. Vorbelegungsbedingungen	235
5.2.2. Thermodesorption	237
5.2.2.1. CO ₂ -Vergiftung	237
5.2.2.2. Pyridinvergiftung	245
5.2.2.3. Wasserstoffaustausch	245
5.2.3. Diskussion	252
5.3. Propylen	261
5.3.1. Vorbelegungsbedingungen	262
5.3.2. Thermodesorption	263
5.3.2.1. CO ₂ -Vergiftung	263
5.3.2.2. Pyridinvergiftung	263
5.3.2.3. Wasserstoffaustausch	269
5.3.3. Diskussion	274

6. Interpretation	277
6.1. Natur der Zentren für CO ₂ -Adsorption	278
6.2. Natur der Zentren für Olefin-Adsorption	285
6.3. Adsorptionsstrukturen der Olefine	297
7. Zusammenfassung	306
Literaturverzeichnis	312
Anhang	317

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Aluminiumoxid wird in seinen mikrokristallinen Übergangsphasen (γ -, η -, δ -, θ - Modifikation) als Katalysator oder Katalysatorbestandteil für eine ganze Reihe unterschiedlicher Reaktionen benutzt. Dazu gehören z. B. Alkoholdehydratisierung, Isomerisierung und Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe sowie Wasserstoffisotopenaustausch, auch an gesättigten Kohlenwasserstoffen (1-14).

In industriellem Maßstab wird Aluminiumoxid hauptsächlich als Co-Katalysator zusammen mit Oxiden anderer Übergangsmetalle (Cr, Mo, Co etc.) oder als Träger für Edelmetallkontakte in zahlreichen wichtigen Prozessen der Petrochemischen Industrie verwendet (Dehydrierung von Paraffinen, Hydrodealkylierung von Aromaten, Hydrocracking etc.) (15).

In reiner Form wird Aluminiumoxid zwar nur in geringem Umfang in großtechnischem Maßstab genutzt. Dennoch ist die Kenntnis seiner Oberflächenstruktur zum Verständnis seiner katalytischen Wirkung und auch für die Entwicklung technischer Katalysatoren von größtem Interesse.

Reines Aluminiumoxid in katalytisch aktiver γ - oder η - Phase ist daher seit mehr als fünf Jahrzehnten Gegenstand umfangreicher wissenschaftlicher Untersuchungen. Seine wichtigste Eigenschaft ist offenbar die Fähigkeit, H-H -, C-H - und C-C - Bindungen bereits bei relativ niedrigen Temperaturen zu aktivieren (15).

Gleichgewichtsreaktionen von Wasserstoff in Gemischen aus o-/p-H₂ bzw. aus H₂ und D₂ stellen sich bereits bei 80 K bzw. 150 K ein (16-18). Bei Zimmertemperatur werden H-D - Austausch an Methan (19), an Olefinen (3,10-14) und Benzol (10, 20) sowie Doppelbindungsisomerisierung von Olefinen (3,5,7, 8,21) katalysiert.

Die Dehydratisierung von Alkoholen zu Olefinen wird ab ca. 350 K oder zu Äthern ab ca. 400 K beobachtet (2,22).

Die Skelettisomerisierung von Kohlenwasserstoffen an Al₂O₃ erfordert dagegen in der Regel wesentlich höhere Temperaturen ab ungefähr 600 K (6,23).

Für die Klärung des molekularen Ablaufs heterogen katalysierter Reaktionen ist die Kenntnis der chemischen Natur der beteiligten aktiven Zentren und ihrer Zahl von entscheidender Bedeutung. Wie allgemein in der heterogenen Katalyse ist jedoch auch bei Al₂O₃ das Wissen um die genauere Struktur seiner Oberfläche und seiner Zentren noch sehr unvollkommen.

Der Schlüssel zum Verständnis der katalytischen Aktivität an Al₂O₃ liegt in der Annahme der Existenz verschiedenartiger Lewis-Säure-Zentren in Form exponierter, koordinativ ungesättigter Al-Kationen in unterschiedlichen Konfigurationen umgebender Lewis-basischer Anionen (Sauerstoffionen oder Hydroxylgruppen).

MACIVER et al. (6,24) zeigten, daß die η -Phase im Vergleich zur γ -Phase größere Oberfläche, Benetzungswärme, Azidität und katalytische Aktivität besitzt. Dieser Unterschied wurde von KNÖ-

ZINGER et al. (15) durch den höheren Fehlordnungsgrad auf tetraedrisch koordinierten Kationenplätzen erklärt.

Es war daher fraglich, ob der erste Versuch von PERI (25), ein stark idealisiertes, weil auf kristallographisch wohlgeordneten Verhältnissen basierendes Modell der Al_2O_3 - Oberfläche aufzustellen, für die Erklärung katalytischer Vorgänge geeignet war, zumal von der Exponierung weitgehend einer einzigen, niedrig indizierten Netzebene ausgegangen wurde. Dieses Modell stützte sich im wesentlichen auf IR-spektroskopische Befunde und deren Erklärung durch simulierte statistische Dehydroxylierung bei der thermischen Aktivierung des Oxids. Das Auftreten verschiedener IR-spektroskopisch beobachteter OH-Valenzschwingungsbanden wurde auf den Einfluß induktiver Effekte einer unterschiedlichen Zahl benachbarter Sauerstoffionen zurückgeführt. Diese Deutung erscheint jedoch fraglich wegen der kurzen Reichweite induktiver Effekte, weil sie sich bekanntlich höchstens über zwei Bindungen erstreckt.

TSYGANENKO und FILIMONOV (26) konnten dagegen an einer Reihe von Oxiden zeigen, daß die Zahl der OH-Valenzschwingungsbanden der IR-Spektren mit der Zahl der möglichen Koordinationen dieser Anionen im jeweiligen Gitter übereinstimmt. Zum gleichen Ergebnis kamen z. B. ZECCHINA (27) und BORELLO et al. (28). Durch Vergleich der Ergebnisse verschiedener Modifikationen von Al_2O_3 konnte der entscheidende Einfluß der Koordination der Hydroxylgruppen von MORTERRA et al. (29) nachgewiesen werden.

In den stark ionischen Bindungen der Metalloxide ist die elektrostatische Bindungsstärke des betreffenden Anions (oder Kations) entsprechend der Pauling'schen Valenzregel (30) gegeben durch dessen Nettoladung, die sich ihrerseits aus der zugehörigen Koordinationszahl ableitet.

Die Zuordnung der IR-Banden verschiedener OH-Gruppen entsprechend ihrer Koordination bzw. Nettoladung ist grundsätzlich nicht an die Betrachtung einer bestimmten Kristallfläche gebunden, wenn auch deren relative Intensitäten im IR-Spektrum durch die Häufigkeitsverteilung der exponierten Netzebenen und damit durch die zugehörigen Zahlenverhältnisse möglicher Konfigurationen gegeben ist.

Auf dieser Basis entwickelten KNÖZINGER und RATNASAMY (15) ein Oberflächenmodell für Al_2O_3 , das sowohl für die γ - als auch für die η -Phase anwendbar ist. BOEHM (31) war von ähnlichen Überlegungen bei TiO_2 (Anastas) ausgegangen.

Nach kristallographischen Untersuchungen von LIPPEKS et al. (32) (33) besitzen die aus Hydroxiden (Böhmit, Bayerit) hergestellten Phasen des γ - und η - Al_2O_3 entsprechend dem Ausgangsmaterial Schichtstruktur mit abwechselnden Lagen aus Aluminium- und Sauerstoffionen, wobei die letzteren weitgehend kubisch dicht gepackt vorliegen. Aufeinanderfolgende Lagen der Aluminiumionen können sich jedoch voneinander unterscheiden. Die Kationenverteilung auf oktaedrisch bzw. tetraedrisch koordinierte Plätze entspricht einer gestörten Spinellstruktur.

In der Elementarzelle sind von 24 Kationenplätzen statistisch nur $21 \frac{1}{3}$ besetzt entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis zu 32 möglichen Anionplätzen. In beiden Modifikationen sind die oktaedrischen Plätze fast vollständig und in regulärer Weise besetzt. Die Kationenfehlstellen betreffen hauptsächlich tetraedrische Plätze, an besetzten Plätzen werden erhebliche Fehlordnungen gefunden, wobei beide Erscheinungen in der η -Phase stärker ausgeprägt sind (34).

Die Spinellstrukturen sind ferner tetragonal deformiert, wobei die γ -Phase nach LEONARD et al. (34) einen kürzeren Al-O - Bindungsabstand hat als die η -Phase, die häufigere Abweichungen von der regulären Schichtenfolge aufweist (33).

Aus energetischen Gründen bildet stets die Schicht der Sauerstoffionen bzw. Hydroxylgruppen die Oberfläche der Mikrokristallite (Durchmesser in der Größenordnung 10 ... 100nm), deren exponierte Kristallflächen vorwiegend die niedrig indizierten Netzebenen (100), (110) und (111) darstellen (32), wobei die beiden ersteren in der γ -Phase und die letztere in der η -Phase überwiegen (33).

Betrachtet man alle möglichen dieser Netzebenen als real exponiert, so sind Oberflächenhydroxylgruppen in Konfigurationen denkbar, in denen der Sauerstoff an einem, zwei oder drei Al-Kationen koordinativ gebunden ist. Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit bieten die beiden Koordinationszahlen der beteiligten Al-Kationen. Für die Hydroxylgruppen lassen sich daraus fünf verschiedene Nettoladungen zwischen +0,5 und -0,5

mit Stufung 0,25 ableiten, denen die fünf beobachteten IR-Banden zwischen 3700 und 3795 cm^{-1} in dieser Reihenfolge zugeordnet werden, d. h. die basischste Gruppe gehört zur höchstfrequenten Bande.

Aus dem Abbau der relativen Bandenintensitäten im Vergleich mit der Hydroxylgruppendichte bei wachsender Aktivierungstemperatur entwickelten KNÖZINGER und RATNASAMY (15) differenzierte Vorstellungen über den Verlauf des Dehydroxylierungsprozesses und über die zugehörigen Veränderungen der Al_2O_3 -Katalysatoroberfläche.

Der Dehydroxylierungsprozeß bis zur halben Monoschichtbedeckung kann nach diesem Modell an idealen Kristallflächen so verstanden werden, daß entsprechend der unterschiedlichen Nettoladung die basischsten OH-Gruppen jeweils mit den benachbarten sauersten Protonen kondensieren. Nur an Flächen, an denen ausschließlich identische OH-Gruppen vorhanden sind (z. B. (100)-Fläche), erfolgt die Kondensation statistisch gemäß dem Peri'schen Modell.

Katalytische Aktivität setzt jedoch erst bei einem Dehydroxylierungsgrad unterhalb der halben Monoschicht ein. KNÖZINGER und RATNASAMY (15) schlossen daraus, daß katalytisch aktive Zentren in nennenswertem Umfang erst nach Abschluß des beschriebenen regulären Kondensationsprozesses durch die dann einsetzende Schaffung von Sauerstoffmehrfachfehlstellen entstehen.

Deren Bildung kann durch bestimmte, bereits bestehende Gitter-

terfehler verschiedener Art begünstigt werden (z.B. durch die ohnehin aus stöchiometrischen Gründen vorhandenen Kationfehlstellen oder andere Baufehler), welche unter Umständen schon während des regulären Dehydroxylierungsprozesses zu lokalen Unregelmäßigkeiten geführt haben.

Durch jede Abstraktion eines Protons und einer Hydroxylgruppe entsteht an der Oberfläche ein Lewis-Säure/Lewis-Base-Paar (Al-Kation/O-Anion).

Besonders starke und für Adsorptivmoleküle besser zugängliche Lewiszentren werden durch Sauerstoffmehrfachfehlstellen gebildet, welche wegen der starken lokalen Gitterstörung auch Defektstellen genannt werden. Sie zeichnen sich wegen der hohen zurückbleibenden Ladungen am Sauerstoffdefekt und den umgebenden Sauerstoffionen durch starke lokale Felder aus.

Unter diesen Defektstellen gibt es verhältnismäßig selten vorkommende spezielle, nicht genau bekannte Konfigurationen aus Kationen und Anionen, die für die katalytische Aktivität oder auch für dazu geeignete Sorptionszustände verantwortlich sind.

Eine besondere Rolle scheinen dabei dem Lewis-sauren Zentrum benachbarte Hydroxylgruppen zu spielen, die zu tetraedrisch koordinierten Kationen gehören.

Die Störung der diesen Hydroxylgruppen zugeordneten IR-Valenzschwingungsbande bei ca. 3775 cm^{-1} (entsprechend dem Modell von KNÖZINGER und RATNASAMY) wird bei Adsorption zahlreicher

unterschiedlicher Moleküle wie CO_2 als Bicarbonat (36-40), Ketonen (41), Nitrilen (41,42), Pyridinen (41,43) und Olefinen (44) beobachtet.

Die zugehörigen Zentren wurden bereits von FINK (37) als X-Zentren bezeichnet.

Die Fragen nach der Beteiligung von X-Zentren bei katalytischen Prozessen mit Kohlenwasserstoffen sind naturgemäß wesentlich schwerer zu beantworten. Bekanntlich entziehen sich oft die für den Reaktionsmechanismus wesentlichen Zwischenzustände wegen ihrer kurzen Lebensdauer bzw. ihrer geringen Konzentration im aktivierten Sorptionszustand der direkten Beobachtung durch spektroskopische Methoden, so daß keine unmittelbaren, schlüssigen Beziehungen zwischen ihnen und den durch IR-spektroskopische Befunde charakterisierten X-Zentren herstellbar sind.

Heterolytische C-H-Bindungsspaltung in ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde verschiedentlich durch Austausch mit Wasserstoff aus der Gasphase nachgewiesen (20) (45). Äthylen (46) und Benzol (20) blockieren Zentren für Wasserstoffadsorption, an denen Wasserstoff unter geeigneten Bedingungen bevorzugt, wenn auch nicht ausschließlich, mit Protonen der zum X-Zentrum gehörenden Hydroxylgruppe austauscht (47).

Damit ist eine starke Polarisierung und Aktivierung von H-H- und C-H-Bindungen in ungesättigten Kohlenwasserstoffen in den starken Feldern der X-Zentren wahrscheinlich gemacht, wobei die Aktivierung bis zur heterolytischen Abspaltung von Proto-

unter deren starker Wechselwirkung mit der Oberfläche führen kann. IR-spektroskopisch läßt sich dies durch die Ausbildung einer breiten Bande im OH-Valenzschwingungsgebiet bei 3590cm^{-1} bei Adsorption von Olefinen, CO_2 und Pyridin beobachten (44,48).

Die Zentrendichte ist für eine Reihe von Sorptions- und Austauschprozessen größenordnungsmäßig vergleichbar, was auf die Beteiligung einer bestimmten Zentrenart hindeutet (15).

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, die chemische Natur und die Zahl der Zentren näher zu charakterisieren, die für die Adsorption niederer Olefine und deren Wasserstoffaustausch an Aluminiumoxid verantwortlich sind.

CVETANOVIC, AMENOMIYA et al. (9,46) hatten dafür bereits zwei Zentren typen unterschieden.

In der vorliegenden Arbeit sollen diese Zentren durch Vorbelegung der Oberfläche mit basischem und saurem Gift (Pyridin, CO_2) näher charakterisiert werden und es soll versucht werden, durch Wasserstoffaustausch zwischen adsorbiertem Olefin und Deuterium aus der Gasphase Hinweise auf die Strukturen der Adsorptionskomplexe zu erhalten.

Als experimentelle Methoden wurden die Thermodesorptionsspektroskopie TDS (auch Temperaturprogrammierte Desorption TPD genannt), Massenspektroskopie und IR-Spektroskopie eingesetzt.

Dazu war zuvor noch eine gaschromatographenähnliche Apparatur mit einer Kopplung an ein Quadrupolmassenspektrometer zu entwickeln, in deren Probengefäß zugleich lineare Temperaturprogramme und hohe Ausheiztemperaturen ermöglicht wurden. Der Bau dieser Apparatur erwies sich als sehr zeitaufwendig.

2. APPARATUR

2.1. Experimentelle Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit waren strukturelle und energetische Untersuchungen der Adsorptionskomplexe bei Einzelkomponenten- und Gemischadsorption (Vergiftung) von Kohlendioxid, Pyridin, Äthylen und Propylen sowie nach Austauschversuchen der Olefine mit Deuterium an $\eta\text{-Al}_2\text{C}_3$ mit Hilfe der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) und der Infrarotspektroskopie.

Bei den TPD-Versuchen nach Gemischadsorption sollen die Desorptionsraten verschiedenartiger Moleküle (z.B. Olefin und Gift) getrennt voneinander beobachtet werden.

Die TPD-Versuche wurden in einer Apparatur durchgeführt, die in ihrem Aufbau und ihrer Arbeitsweise einem Gaschromatographen sehr ähnlich war. Dabei gestattete ein Massenspektrometer mit permanenter Probenzuführung aus der gaschromatographischen Apparatur eine on-line Darstellung mehrerer massenspezifischer "Desorptionschromatogramme".

Die Begriffe "gaschromatographische Apparatur" und "Desorptionschromatogramm" werden hier und im folgenden in einem übertragenen Sinne gebraucht, wenn keine Gefahr der Verwechslung besteht.

In der gewöhnlichen (isothermen) Chromatographie dient das in seinen Sorptionseigenschaften bekannte Material der Trennsäule i.a. zum zeitlichen Auftrennen eines unbekannten Stoff-

gemisches. Die chemische Identifizierung der einzelnen Substanzen erfolgt über ihre unterschiedlichen Retentionszeiten, sie werden also zeitversetzt eluiert.

Die in dieser Arbeit angewandte Methode, von HOPFE und MARX "nichtanalytische Gaschromatographie" genannt (49), kehrt dieses Prinzip insofern um, als die in den Gasweg aufgegebenen Substanzen ihrer chemischen Natur nach bekannt sind und die stationäre Phase, das katalytisch aktive Al_2O_3 , hinsichtlich seiner Sorptionseigenschaften untersucht werden soll.

Das im sog. "TPD-Chromatogramm" (9) von einem gaschromatographischen Detektor angezeigte zeitliche Konzentrationsprofil spiegelt nicht das Retentionsverhalten des Säulenmaterials wider und soll auch nicht zur chemischen Identifizierung der desorbierten Substanz dienen.

In der gewöhnlichen Chromatographie werden reversible Adsorptions- und Desorptionsprozesse ausgenutzt. Im Unterschied dazu ist bei TPD der Ausgangszustand auf dem Adsorbens ein anderer. Nach Beendigung der "reversiblen" Desorption, d.h. nach Desorption bis auf einen sehr kleinen Restdruck in der Gasphase, werden die bei der betreffenden Ausgangstemperatur "irreversibel" adsorbierten Reste thermisch desorbiert. Der Ausdruck "irreversibel" ist hier jedoch nicht im thermodynamischen Sinne für verschwindenden Restdruck in der Gasphase zu verstehen.

Das Auftreten solcher schwer desorbierbarer Reste wäre in der isothermen Gaschromatographie unerwünscht. Tatsächlich können die "irreversiblen" Bedeckungen auch um mehrere Grös-

senordnungen kleiner sein als die reversiblen. Deshalb werden an die Nachweisempfindlichkeit der Detektoren für TPD-Messungen gegenüber konventionellen GC-Apparaturen i.a. erhöhte Anforderungen gestellt.

Das "TPD-Chromatogramm" wird i.a. nicht auf die Zeit als Abzisse, sondern auf die Adsorbenstemperatur bezogen. Es spiegelt die Temperaturabhängigkeit der Desorptionskinetik wider und enthält daher Informationen über Aktivierungsenergien der Desorption, präexponentielle Faktoren und Reaktionsordnungen.

In der gaschromatographischen Apparatur wurde ein -in Strömungsrichtung gemessen- sehr kurzes Adsorbensbett vorgesehen, um die Gefahr einer "Säulenwirkung" infolge Readsorption zu reduzieren.

Um den funktionellen Unterschied zu verdeutlichen, wird der das Adsorbens enthaltende Teil des Gasweges in dieser Arbeit Reaktor genannt. TPD-Chromatogramme ließen sich also nur aufzeichnen bei eindeutiger zeitlicher Korrelation zwischen Reaktortemperatur und Desorptionsraten, die möglichst verzögerungsarm und für verschiedene Substanzen getrennt gemessen werden sollten.

Dafür eignete sich nur ein schnell registrierendes Quadrupelmassenspektrometer.

Alle Phasen der TPD-Versuche einschließlich der notwendigen Probenvorbehandlungen fanden in Trägergasatmosphäre statt.

Demgegenüber wurden die ergänzenden IR-spektroskopischen Untersuchungen unter Vakuumbedingungen durchgeführt, da die vorhandene Küvette nicht für durchströmendes Trägergas geeignet war.

Die IR-Spektren wurden bei konstanter Temperatur aufgenommen. Es wurden dabei weitgehend Zustände auf dem Adsorbens simuliert, wie sie vor Beginn der TPD-Experimente herrschten.

Folgende Apparaturen standen zur Verfügung:

1. Ein Infrarot-Gitterspektrograph Modell 225 der Fa. Perkin Elmer, Bodenseewerk, mit einem bereits im Rahmen anderer Arbeiten (50) erprobten Küvetten-system und entsprechenden Einrichtungen zur Behandlung der Probe wie oben erwähnt.

2. Ein Massenspektrometer Modell GC Peak Identifier, Series 3000, der Fa. Finnigan, USA, und seine Kopplung an einen Gaschromatographen.

Der vom Hersteller dazu angebotene Gaschromatograph Varian Series 1700 eignete sich für die vorgesehenen Versuche wegen seines nach oben auf 400°C eingeschränkten Temperaturbereiches nicht.

2.1.1. Versuchsführung bei TPD

In der gaschromatographischen Apparatur sollten folgende Versuchsschritte für ein TPD-Experiment durchgeführt werden:

1. Aktivieren des Aluminiumoxids in situ für Sorptionsprozesse durch Ausheizen in hochreinem Heliumstrom bei einer von mehreren ausgewählten Vorbehandlungstemperaturen bis maximal ca. 1000 K.
2. Adsorption in Frontaltechnik bis zur Sättigung, bei Gefahr von Reaktionen (Polymerisation der Olefine) unter Benutzung eines sehr geringen Adsorptivpartialdruckes.
3. Isotherme Desorption bis zu einem vernachlässigbar kleinen Adsorptivpartialdruck zur Erzeugung der "irreversiblen" Bedeckung als Ausgangszustand für die Thermodesorption durch Eluieren des "reversibel" gebundenen Materials mit Hilfe des Trägergasstromes während einer vorgegebenen Dauer.
4. Bei Vergiftungsversuchen nach Aufbringen des Giftes Wiederholung von Schritt 2 und 3 für das zweite Adsorptiv bei gleicher oder niedrigerer Temperatur.
5. Thermodesorption mit linearem Temperaturprogramm.

Auf die Auswahl der Versuchsbedingungen und die Art der Versuchsreihen wird in Kapitel 4.2. eingegangen.

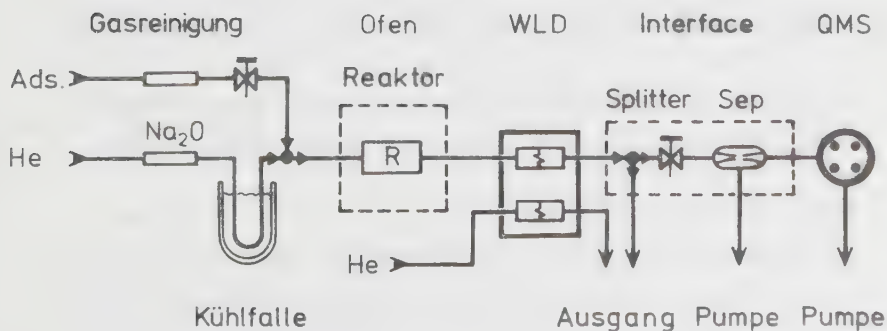
2.1.2. Prinzip der TPD-Apparatur

Für dieses Versuchsprogramm war eine Anordnung vorgesehen, deren Gasweg in stark vereinfachter Form in Abb.1 dargestellt ist. Eine ausführliche Besprechung findet sich in Abschnitt 2.7., hier sollen nur das Prinzip erläutert und die daran beteiligten Einrichtungen genannt werden.

Das Trägergas passierte eine Sorptionsfalle zur Entfernung von Kohlendioxid und zum Ausfrieren des restlichen Wassergehaltes eine Kühlfalle in flüssiger Luft.

Die Adsorptive wurden ebenfalls mit Sorptionsmitteln gereinigt. Gasförmige Substanzen wurden über Nadelventile dosiert, flüssige in Verdampfern dem Trägergas beigemischt.

Abb.1 Schema des Gasweges



Sie gelangten mit Hilfe des Heliumstromes in den Reaktor R, der das zuvor aktivierte Al_2O_3 enthielt und sich in einem programmierbaren Ofen befand.

In jedem Falle wurden im Trägergas enthaltene Substanzen im nachfolgenden Wärmeleitfähigkeitsdetektor WLD angezeigt, der mit einem separaten Heliumstrom als Referenz versorgt wurde.

An diesen "gaschromatographischen" Teil der Gesamtapparatur schloß sich das sog. GC-MS-Interface zur Ankopplung des Quadrupolmassenspektrometers QMS an.

Für den zunächst äußerst simpel erscheinenden gaschromatographischen Teil gab es jedoch kein kommerzielles Gerät, das den besonderen Anforderungen aus dem genannten Versuchsprogramm gerecht wurde.

Dies betraf vor allem die hohen Ausheiztemperaturen, aber auch bestimmte Einrichtungen und Teile und ihre spezielle Gestaltung, nämlich die Adsorptiveingabe, den Reaktor mit genauer Temperaturmessung sowie einen geeigneten Detektor. Damit waren aber bereits praktisch alle wesentlichen Einrichtungen der gaschromatographischen Apparatur inbegriffen.

Auch eine bloße Zusammensetzung aus Teilen verschiedener handelsüblicher GC-Geräte konnte nicht zum Erfolg führen.

Diese Tatsache dürfte auch einer der Gründe sein, warum auf dem Gebiet der katalytisch interessanten Stoffe vergleichsweise wenige Arbeiten über TPD-Versuche erschienen sind, obwohl die einschlägige Ausrüstung, der moderne kommerzielle

Gaschromatograph, beim gegenwärtigen technischen Stand in den meisten Fällen die Möglichkeit von Temperaturprogrammen bietet.

Es ist daher auch Aufgabe dieser Arbeit, die Unterschiede zur weitverbreiteten Technik der Gaschromatographie herauszustellen.

An einer von SPANNHEIMER (51,52) und KINSHOFER (53) für isotherme Gaschromatographie erbauten Apparatur war nachfolgend die Methode der temperaturprogrammierten Desorption am System Pyridin / δ -Al₂O₃ experimentell erprobt worden (54).

Diese Apparatur besaß entsprechend ihrer ursprünglichen Konzeption eine zu große thermische Trägheit und eignete sich daher prinzipiell für TPD-Versuche nicht.

Ein wesentlicher Teil der experimentellen Arbeit bestand somit in der Schaffung einer für Temperaturprogramme an mikroporösen Substanzen geeigneten apparativen Einrichtung.

Auf die zuvor aus der experimentellen Arbeit (54) gewonnene Erfahrung und die für die neue Apparatur erforderliche Entwicklungsarbeit soll daher näher eingegangen werden.

2.1.3. Besonderheiten der TPD-Technik für poröse Stoffe

Die experimentelle Methode der temperaturprogrammierten Desorption ist ursprünglich als sog. Flash-Desorption oder Flash-Filament-Desorption entwickelt worden (55-60). Dabei wurden die Sorptionseigenschaften von Metalloberflächen in Vakuumapparaturen untersucht.

Temperaturprogramme bis 10^3 K/sec ließen sich auf einfache Weise durch "innere" Beheizung mit elektrischer Verlustwärme realisieren.

Die Vakuumtechnik bot gegenüber einer gaschromatographischen Methode dabei manche Vorteile: Problemloser, selbsttätiger Stofftransport durch große freie Weglänge der Moleküle, einfache Dosierung von Substanzen auch mit sehr kleinen Drucken zur Adsorption, bei Desorption keine Störungen durch Diffusion oder Readsorption, verzögerungsarme Messung über direkt ankoppelbare Massenspektrometer.

So überzeugend die Vielzahl der Vorteile auch sein mag, diese experimentelle Methode war nicht geeignet, Temperaturprogramme in polydispersen Metalloxiden zu erzeugen.

Dazu bedurfte es einer Beheizung der Probe von außen über ein gut wärmeleitendes, inertes gasförmiges Medium, z.B. Helium.

Wegen der drastisch reduzierten freien Weglänge der Adsorptivmolekeln mußte das Medium zugleich Transportmittel sein, also z.B. das Trägergas einer GC-ähnlichen Apparatur.

CVETANOVIC und AMENOMIYA (61-63) wandelten die experimentelle Methode der temperaturprogrammierten Desorption erstmalig so ab, daß Untersuchungen von polydispersen Nichtleitern wie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ möglich wurden. Sie kombinierten noch zwei experimentelle Techniken, indem sie die gesamte Vorbehandlungsprozedur einschließlich Adsorption und "reversibler" Desorption in einem evakuierbaren System vornahmen, die Thermodesorption aber unter Heliumströmung durchführten.

YAKERSON, ROZANOV und RUBINSHTAIN (64) führten dagegen schon das komplette Versuchsprogramm unter Heliumatmosphäre im Gaschromatographen durch.

Diese Technik wurde auch in der vorliegenden Arbeit angewandt. Wie ein Vergleich mit der im Vakuum stattfindenden Flash-Desorption zeigt, mußten Versuchsbedingungen eingehalten werden, die von denen bei der konventionellen Gaschromatographie herrschenden z.T. erheblich abwichen. Nachfolgend seien die wichtigsten genannt:

1. Da von der Thermodesorption Bedeckungsanteile auf dem Adsorbens erfaßt werden, deren Sättigungsdrucke bei Starttemperatur bereits in der Größenordnung von 10^{-3} mbar (63) oder weniger liegen, muß eine Reinheit des Trägergases sichergestellt werden, die nur noch Restgaskonzentrationen entsprechend UHV-Bedingungen zuläßt.

Fremdanteile kritischer Verunreinigungen des Trägergases müssen möglichst auf weniger als 1 ppm gesenkt werden.

Dies bedeutet nicht nur, daß der Reinheitsgrad von han-

delsüblichem Helium (50 ppm Fremdgase) durch Sorptionsmittel und Kühlfallen um mehrere Größenordnungen verbessert werden muß, sondern daß auch der gesamte Gasweg mit seinen Hähnen und Leitungsverbindungen entsprechend dicht sein muß.

2. Durch Beimischen von Adsorptiven darf der Verunreinigungsgrad im Trägergas nicht steigen.
3. Um die Zeit der "reversiblen" isothermen Desorption zu verkürzen und die Gefahr von Reaktionen (Polymerisation von Olefinen) zu verringern, ist es vorteilhaft bzw. notwendig, die Adsorption bei sehr niedrigen Drucken vorzunehmen, z.B. mit Anteilen von größenordnungsmäßig 10... 100 ppm ($\text{ca. } 10^{-2} \dots 10^{-1} \text{ mbar}$). Diese Drucke müssen sich im strömenden System reproduzierbar und stabil einstellen lassen.
4. Die Partialdrucke bei der Thermodesorption erreichen bei den gängigen Heizraten ebenfalls nur ähnlich niedrige Werte und liegen damit um rund 3-4 Größenordnungen unter denen, die in der Gaschromatographie üblicherweise vorkommen. Der gaschromatographische Detektor muß also eine ausreichende Empfindlichkeit besitzen, was bei den universell einsetzbaren Wärmeleitzellen bereits auf deutliche Schwierigkeiten stößt.
5. Probengefäß und Ofen müssen für lineare Temperaturprogramme hoher Heizraten geeignet sein, ohne daß dabei störende Temperaturgradienten auftreten. Dazu sind eine klei-

ne Wärmekapazität und ein geringer Wärmewiderstand zwischen Heizelement und Probe anzustreben im Gegensatz zu vielen Thermostatisierungseinrichtungen, bei denen zur Dämpfung von Temperaturschwankungen bewußt auf große Wärmekapazität Wert gelegt wird. Nichtsdestoweniger muß mit dem TPD-Ofen auch eine gute Temperaturkonstanz erzielbar sein.

6. Eine exakte Temperaturmessung innerhalb der Probe einschließlich der Überwachung des maximalen Unterschiedes entlang dem Probenbett ist für die Auswertung der TPD-Kurven unerlässlich. Messungen, die bei isothermem Betrieb nach einmaliger Eichung durch Vergleich mit der wahren Proben temperatur auch außerhalb des Reaktors ausgeführt werden können, haben wegen der unterschiedlichen Temperaturgradienten bei verschiedenen Heizraten keine Aussagekraft.
7. Die Gefahr der Readsorption durch Diffusion innerhalb des Probenbettes im Reaktor muß so gering wie möglich gehalten werden. Das Volumen des Gasweges vom Reaktor zum Detektor soll gering bleiben, um den Einfluß der Diffusion während des Transportes im Gaswegsystem auf die Gestalt und Verschiebung des TPD-Chromatogrammes vernachlässigen zu können.

2.1.4. Apparatives Aufbauprogramm

Da die thermodesorptionstaugliche Apparatur völlig neu aufgebaut werden mußte, unterlag ihre Konzipierung keinerlei hinderlichen Beschränkungen.

Fest stand zunächst nur die Verwendung einer Wärmeleitzelle und des Temperaturprogrammiergerätes. Beide waren bereits während der Diplomarbeit des Verfassers benutzt worden, mußten aber noch für die neue Aufgabe verbessert bzw. umgebaut werden.

Die übrigen, noch herzustellenen Geräte bzw. Anordnungen mußten den im vorangehenden Abschnitt 2.1.3. genannten Forderungen entsprechend entworfen werden.

zu 1. Vom Prinzip her am einfachsten war der Bau des Gaswegsystems, da hier weitgehend auf handelsübliche Teile wie Hähne, Nadelventile, Fittings etc. zurückgegriffen werden konnte. Der Glas-Metall-Übergang mit ungebräuchlichem Querschnitt und Teflondichtungen am Reaktor erforderte eine eigene Lösung. Ferner mußte im voraus ein optimales Konzept für die Anordnung aller Komponenten festgelegt werden, so daß kurze Leitungswege und kleine Totvolumina im Gassystem ermöglicht wurden.

zu 2. Geeignete Sorptionsmittel zur Reinigung der Adsorptive waren zu ermitteln.

- zu 3. Entsprechende Armaturen mußten gefunden werden, die noch bei sehr geringem Durchsatz funktionierten.
- zu 4. Zu den Wärmeleitzellen mußten Einrichtungen geschaffen werden, die zur Steigerung der ausnutzbaren Meßempfindlichkeit die Einhaltung hochkonstanter Betriebsdaten sicherstellten. Dies betraf die Thermostatisierung, die elektrische Zellenstromversorgung und den Brückenabgleich sowie die gasteknische Seite, also Stabilisierung von Druck und Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases.
- zu 5. Besonders aufwendig gestaltete sich die Entwicklung eines geeigneten Beheizungssystems für den Reaktor. Zwei austauschbare Öfen nach unterschiedlichen Wärmeübertragungsprinzipien wurden schließlich dafür gebaut, einer für Temperaturprogramme bis 770 K und ein anderer für höhere Ausheiztemperaturen bis 1000 K. Dazu war auch der Umbau des Temperaturprogrammiergerätes notwendig.
- zu 6. Für die zwei im Reaktor befindlichen Thermoelemente wurde eine gemeinsame Einrichtung zur Erzeugung präzise eingehaltener Bezugswerte für zwei Meßgrößen entwickelt.
- zu 7. Der Reaktor und die mit ihm zusammenwirkenden Teile wurden nicht nur nach den Gesichtspunkten 1,5 und 7 entwickelt, sondern vor allem auch im Hinblick auf eine einfache und sichere Handhabung beim Probenwechsel.

Gerade dieser Aspekt bestimmte in besonderem Maße den konstruktiven Aufwand.

Die bereits gesammelten Erfahrungen hatten gezeigt, daß die genannten Anforderungen an das Ofensystem, den Reaktor, die Temperaturmessung und den Wärmeleitfähigkeitsdetektor nicht mit den aus der einschlägigen Labortechnik bekannten Mitteln zu erfüllen waren.

Deshalb wurden bei der Lösung der Aufgaben in mancher Hinsicht neue Wege beschritten, die erst den notwendigen Erfolg ermöglichten. In der einschlägigen Literatur waren dazu keine Hinweise enthalten.

Die neu entstandenen Geräte erzielten bereits in der ursprünglichen Ausführung die vorausberechneten Daten und besaßen damit den für dieses Vorhaben notwendigen Fortschritt gegenüber der zuvor benutzten Anlage.

Darüber hinaus waren sie zuverlässig. Sie arbeiteten ohne Ausnahme, überwiegend im Dauerbetrieb, während der gesamten Zeit der Experimente mehrere Jahre hindurch störungs- und wartungsfrei.

Welche Entwicklungsarbeit im Detail dazu vorab zu leisten war, soll an je einem einfachen feinmechanischen und elektronischen Beispiel in den folgenden Abschnitten erläutert werden. Diese betreffen den Reaktor und die Temperaturmessung.

Die Ausdehnung einer so ausführlichen Erörterung auf das

Versorgungsgerät für die Wärmeleitzellen oder gar auf das Ofensystem würde den Rahmen dieser Darstellung sprengen. Besonders beim Ofensystem waren umfangreiche konstruktive Überlegungen anzustellen. Einen Überblick darüber mögen die im Anhang enthaltenen technischen Zeichnungen geben.

Die Reihenfolge der Gerätebezeichnungen entspricht weitgehend der zeitlichen Abfolge der einzelnen Entwicklungen. Die Apparatur wurde gewissermaßen "von innen nach außen" fortschreitend konstruiert, beginnend beim Probenraum. Nur sehr wenige räumliche Vorgaben waren zu berücksichtigen. Diese betrafen die vorgesehene Oxidmenge, ein industriell gefertigtes Lüfterrad (im Gebläseofen) und den Wärmeleitzellenblock.

2.2. Reaktor

2.2.1. Reaktorgefäß

Das Gefäß zur Aufnahme der Al_2O_3 - Pulverprobe ohne seine Anschlußteile an den Gasweg ist in Abb. 2 dargestellt. Folgende Konstruktionsmerkmale sind besonders hervorzuheben:

1. Es wurden benachbarte Gasein- und ausgänge mit konzentrischer Anordnung der Strömungswege vor und hinter dem Probenraum (a) gewählt (9), der sich über einer Glasfritte (c) zwischen zwei Quarzwatteschichten (b) befand. Damit war eine sehr einfache Entnahme des Reaktors aus dem Ofen möglich.
2. Höhe und Durchmesser des Probenraumes für die stets gleichbleibende Oxidmenge von 1g waren nahezu gleich groß gewählt. Diese für TPD geeignete Formgebung trug zur Reduzierung der Temperaturunterschiede innerhalb der Probe und zur Verringerung der Readsorptionswahrscheinlichkeit im Zwischenpartikelvolumen des zu Körnern verpreßten Oxidpulvers bei.
3. Der Gaszuführungskanal wurde über dem Probenraum nicht verengt, so daß ein einfacher Wechsel des Oxids und der Quarzwatte und eine leichte mechanische Reinigung möglich waren.
4. Der dadurch entstandene große Kanaldurchmesser wurde zur Verringerung des Totvolumens weitgehend mit einem evaku-

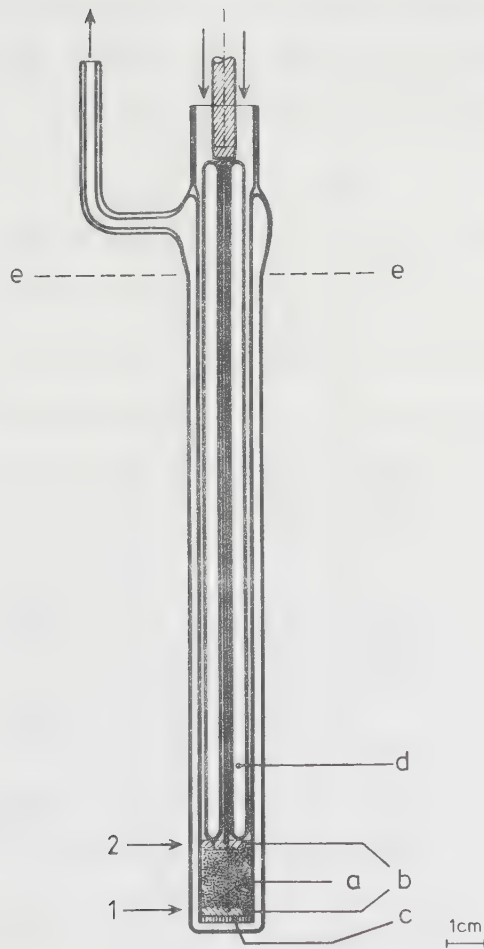


Abb.2: Reaktor mit Thermoelementen

(1) Meßstelle "Reaktortemperatur", (2) Meßstelle "Vergleichstemperatur", (a) Oxidprobe, (b) Quarzwatteschichten, (c) Glasfritte, (d) Glashohlkörper, (e-e) Ofenoberrand

ierten Glashohlkörper (d) von der Form eines dickwandigen Hohlzylinders ausgefüllt. Gegenüber Glasperlen, wie sie sonst zur Ausfüllung von Totvolumina üblicherweise verwendet werden, hatte dieser Körper mehrere Vorteile. Erstens war die Wärmekapazität wegen der geringeren Masse kleiner. Zweitens diente sein innerer Kanal zur unbehinderten, axial ausgerichteten Einführung der Thermoelemente 1 und 2 in den Reaktor und drittens ergaben sich reproduzierbare Gaslaufzeiten im Reaktorzugang. Diese drei Gründe waren im Falle hoher Heizraten für die Linearität des Temperaturprogrammes, die Reproduzierbarkeit der Temperaturmessung und die genaue zeitliche Korrelation zwischen Temperatur und Detektorsignal wichtig.

5. Obwohl auch schon Edelstahl als Reaktorwandmaterial vorgeschlagen wurde (65) und dieses günstigere thermische und mechanische Eigenschaften besitzt, wurde dennoch Glas der Vorzug gegeben mit allen seinen bekannten Vorteilen: Chemisch inertes Verhalten, auch bei Reinigung mit aggressiven Lösungsmitteln (Säuren), geringe Adsorptionskapazität und optische Kontrollmöglichkeit für die Probe. Das Temperaturgefälle in der Wand konnte bei Glasstärken von 1 mm in der Praxis vernachlässigt werden (54).

Anfangs wurde zur Erprobung ein Reaktorexemplar aus Duran 50 für Temperaturprogramme bis 780 K benutzt, später eines aus Quarzglas für höhere Ausheiztemperaturen.

6. Ein- und Ausgang bestanden aus zwei parallelen Glasrohren. Die Verwendung von Schliffen entfiel damit, und der gesam-

te Gasweg konnte fettfrei gestaltet werden. Dies war notwendig, da Pyridin unter den vorgesehenen Substanzen vorkam. Ferner ließen sich sämtliche Verbindungsteile bei Bedarf restlos vom Glas entfernen.

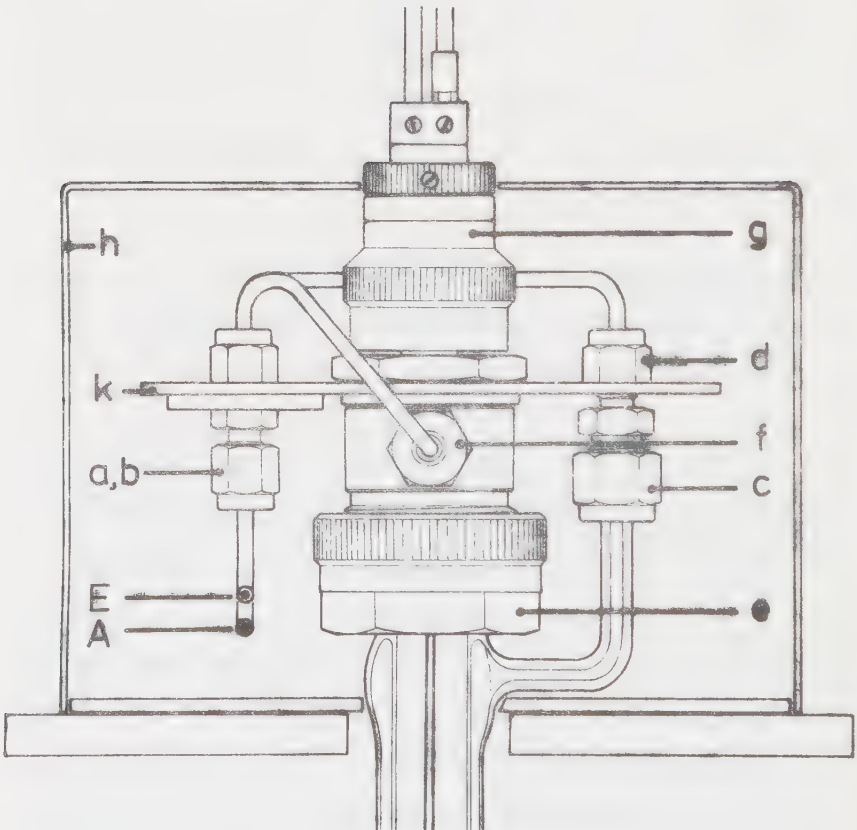
2.2.2. Reaktoranschluß

Da das Gaswegsystem aus Edelstahlteilen bestand, waren zum Anschluß des Reaktors trennbare Glas-Metall-Übergänge notwendig. Konventionelle Verschraubungen mit hochelastischen O-Ringen (z.B. aus Viton) konnten jedoch nicht benutzt werden, da sich unter den vorgesehenen Substanzen auch Pyridin befand. Als Dichtungsmaterial kam deshalb in erster Linie das wenig flexible Teflon in Frage.

Um alle von früher her bekannten Nachteile beim Probenwechsel zu vermeiden, wurde eine kombinierte Anschlußeinheit, genannt Reaktorkopf, entwickelt, die in Abb. 3 mit den Anschlüssen an das Gaswegsystem dargestellt ist.

Über eine gemeinsame Verbindungsplatte *k* waren Reaktorkopf und anhängendes Reaktorgefäß an nicht gezeigten Stützen über dem Ofen befestigt und wurden unter einer Haube *h* von einem Warmluftstrom auf ca. 330 K beheizt. Zur Entnahme des Reaktors aus dem Ofen wurden nur die beiden Rohrverschraubungen *a, b* (in Abb.3 deckungsgleich hintereinanderliegend) zum fest-

Abb.3 Reaktorkopf mit Gasanschlüssen



(A) Gasausgang, (E) Gaseingang, (a,b,d,f) Überwurfmuttern für Edelstahldichtungen, (c,e,g) Überwurfmuttern für Teflondichtungen, (h) Haube für Umluftthermostat, (k) Montageplatte

stehenden Eingang E bzw. Ausgang A des Gasweges gelöst. Die dazu verwendeten Edelstahlverschraubungen (Fa. Swagelok) konnten praktisch ohne Abnutzung wiederverwendet werden, weil die Dichtungen stets in gleicher Paßlage wieder angezogen wurden. Die Gegenstücke zu den Muttern a, b waren fest mit der Platte k verbunden, so daß dabei auch keinerlei Kräfte auf den Glaskörper übertragen werden konnten.

Eine Kombination aus zwei Thermoelementen ließ sich axial von oben durch den Reaktorkopf in das Reaktorgefäß einführen und mit der Überwurfmutter g gasdicht verschrauben.

Die beiden Glas-Metall-Übergänge zwischen Reaktorgefäß und Reaktorkopf waren als Rohrverschraubungen mit konischen Dichtungen aus Teflon unter den Muttern c und e ausgebildet.

Der innere Aufbau des Reaktorkopfes wird weiter unten an Hand einer Schnittzeichnung erläutert.

Der Anschluß des Reaktorausganges wurde zwischen c und d mit einer handelsüblichen Rohrverbindung (Swagelok, USA) realisiert.

Zum Trennen des Anschlusses wurde stets die verschleißfeste Edelstahlverschraubung bei d gelöst. Wegen des nicht exakt kreisrunden Querschnittes des Glasrohres war es notwendig, die Teflondichtung bei c durch thermische Behandlung einmalig anzupassen und danach nicht mehr zu lösen.

Die Kombination aus Reaktorkopf und Reaktorgefäß konnte nach Entnahme aus dem Ofen spannungsfrei und damit ohne Gefahr

für das Glas getrennt und wieder angeschlossen werden, indem die Kräfte zur Lösung der Rohrverschraubungen durch Kontern zwischen der Mutter d bzw. e und den beteiligten Gegenstücken bei freibeweglichem Reaktor eingeleitet wurden.

Für die Dreiweg-Verbindung zwischen zentralem Reaktoreingang, seitlicher Gaszuführung (bei f in Abb.3) und Einführungsstelle für die Thermoelemente in den Gasraum gab es wegen des großen Ansatzstutzens des Glasgefäßes keine passende und platzsparende handelsübliche T-Verschraubung.

Deshalb wurde der Bau einer dazu geeigneten Verbindung, dem sog. Reaktorkopf, notwendig.

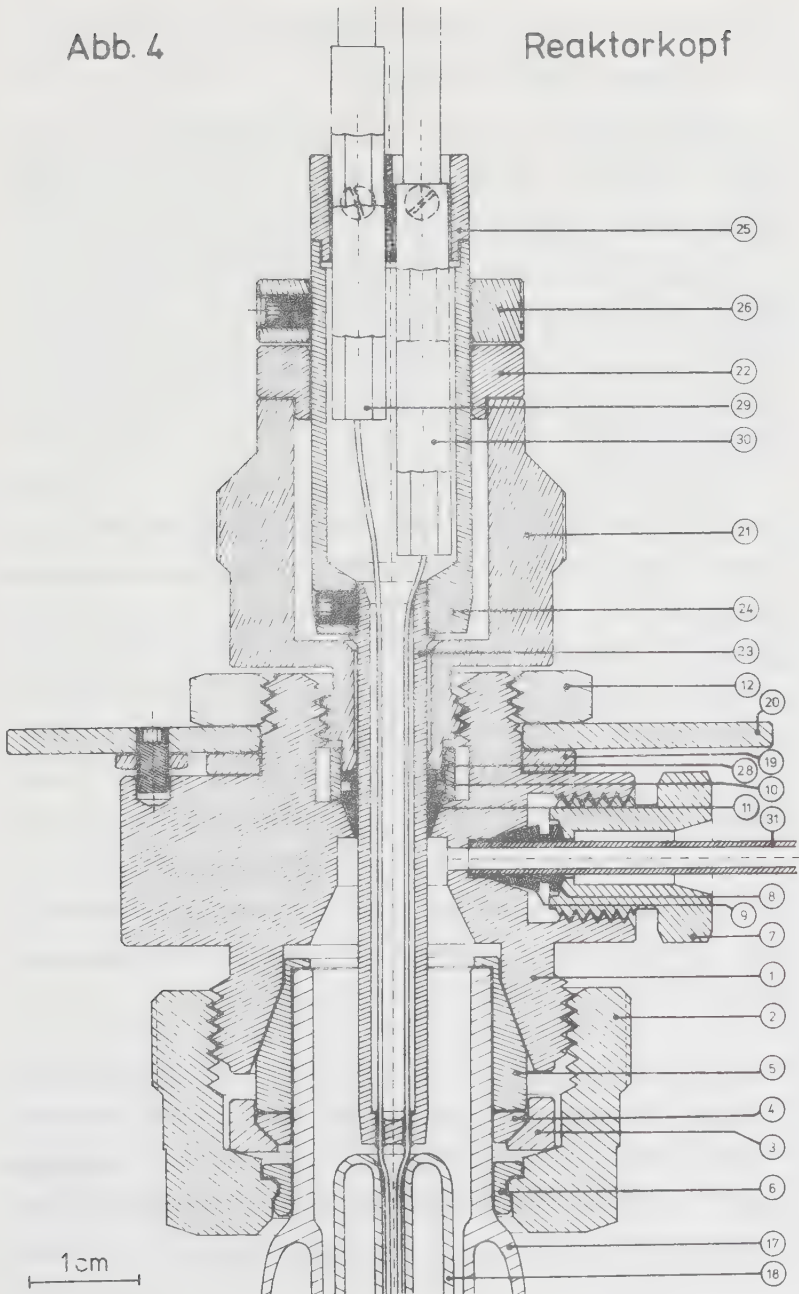
Die bei jedem Probenwechsel zu trennende Glasrohrverschraubung mit Teflondichtung am zentralen Reaktoreingang mußte ausreichend verschleißarm und dicht sein, was bei dem recht großen Glasrohrdurchmesser mit entsprechend großen Abweichungen vom ideal kreisrunden Querschnitt (und ohne die von Metallrohren gewohnte Verformbarkeit) nur mit erhöhtem konstruktiven Aufwand gegenüber herkömmlichen Lösungen erreicht werden konnte.

Auf die besonderen Merkmale des Reaktorkopfes, dessen innerer Aufbau in Abb.4 dargestellt ist, soll daher näher eingegangen werden. Gezeigt ist ein Schnitt, der gegenüber Abb.3 um 90° gedreht ist. Die in Abb.3 gezeigte Überwurfmutter f des seitlichen Gaseintrittes ist in Abb.4 das Teil Nr.7.

Dargestellt ist die Version mit zwei Thermoelementen 29, 30. In den ersten Versuchen war ein einzelnes Thermoelement ver-

Abb. 4

Reaktorkopf



wendet worden. Die Teile 21-26 sind speziell zur Aufnahme von zwei Thermoelementen gestaltet.

Die medienberührten Teile der Verbindungseinheit, also das zentrale T-Stück 1, das Einführungsrohr 23 der Thermoelemente, das seitliche Gaszuführungsrohr 31 und seine Dichtungsteile 8 und 9 bestanden aus Edelstahl. Im Handel erhältlich waren die Dichtungen 8, 9 (Swagelok 1/8") und 10, 11 (Swagelok 1/4"), die gemantelten Thermoelemente 29 und 30 sowie das Rohr 31. Alle anderen Teile mußten neu konstruiert und gefertigt werden.

Um die Totvolumina so klein wie möglich zu halten und tote Gänge im Gasweg zu vermeiden, mußten die Verschraubungen der Rohre 23 und 31 möglichst tief in das Zentralteil 1 verlegt werden.

Damit die Thermoelemente je nach verwendetem Reaktorexemplar in der Höhe justierbar blieben, bestand die Dichtung 11 aus Teflon. Um dem für Swagelok-Verschraubungen üblichen Schwund und Verschleiß vorzubeugen, wurde ein Führungszylinder 28 vorgesehen, der eine formstabile Kompression der Teflonmasse zuließ. Der hintere Ring 10 war aus Messing und diente als Gleitschutz gegen die Bewegung der Mutter 21.

Um ein Ausweiten der Teflondichtung 11 von innen durch Verkannten des Rohres 23 und damit Undichtigkeiten zu verhindern, wurde das obere Führungsrohr 24 der Thermoelemente durch den Ring 22 in der Überwurfmutter 21 an einer zweiten, weit von der Dichtung 11 entfernten Stelle zentriert.

Die Verbindung des Glasgefäßes 18 mit dem Zentralteil 1 war gänzlich neu gestaltet. Die Teflondichtung 5 besaß eine so große Materialstärke, daß auch nach sehr häufigem Wiederanschließen des Reaktors kein nennenswerter Schwund zu registrieren war. Sie schützte mit ihrer abgewickelten Oberkante das Ende des Glasrohres. Anfangs wurde sie durch mehrmaliges Erwärmen und Nachspannen den Unebenheiten des Glasrohres angepaßt und blieb beim Probenwechsel in unveränderter Lage auf dem Glaskörper sitzen. Um ein Ausweiten durch Verkanten des Reaktors zu vermeiden, war das Glasrohr über den Teflonring 4 durch Zusammenwirken mit den konischen Berührungsflächen am Messingring 3 und der Mutter 2 an einer weiteren Stelle unterhalb der Dichtung 5 zentriert.

Während der anfänglichen thermischen Behandlung der gesamten Verbindung wurde der Teflonring 4 durch den Ring 3 auf das Glas aufgeschrumpft. Der wesentlich flachere Konuswinkel an der Berührungsfläche zwischen den Teilen 3 und 2 stellte danach sicher, daß beim Verdrehen der Mutter 2 sich der Gleitring 3 nicht mitbewegte. Dadurch war ein Verdrehen der an die Unebenheiten des Glasrohres angepaßten Teflonteile 4 und 5 ausgeschlossen.

Die Überwurfmutter 1 war an ihrem Unterrand innen mit einem Teflongleitring 6 ausgestattet, der ein Berühren von Metall und Glas mit der Gefahr des Anritzens der Glasoberfläche und anschließendem Glasbruch verhinderte. Bei Lösen der Mutter 2 wurde der Reaktor außerdem von selbst über den Ring 6 schonend und ohne Verkanten nach unten aus dem Reaktorkopf herausgezogen.

2.3. Temperaturmessung im Reaktor

2.3.1. Thermoelemente

Die im Reaktor benutzten Thermoelemente vom Typ Thermocoax[®] (Fa. Philips, Hamburg) waren beide mit einem Mantel aus Chromnickelstahl 18/9 (Werkstoff-Nr. 1.4301) ausgestattet, der bis 870 K gegen CO₂ und bis 1070 K gegen Luft beständig war. Er diente als druckdichter mechanischer und chemischer Schutz für die Thermodrähte aus dem Paar Cromel-Alumel⁺), das gegen CO₂ empfindlich ist. Die Thermodrähte waren durch Oxidkeramikpulver (MgO, Al₂O₃) elektrisch gegenüber dem Mantel isoliert.

Beim anfänglich benutzten einzelnen Thermoelement von 1,5 mm Manteldurchmesser betrug die thermische Relaxationszeit etwa 130 msec, bei den beiden später verwendeten Ausführungen mit 0,5 mm Durchmesser sogar nur 30 msec.

Es konnten, wie in Abb.2 bereits gezeigt, zwei Meßgrößen laufend registriert werden:

1. Die "Reaktortemperatur T" wurde axial direkt unterhalb des Probenbettes erfaßt (Meßstelle 1 in Abb.2).
2. Die "Temperaturdifferenz ΔT im Reaktor" war der Unterschied zwischen der hinter und vor dem Probenraum herrschenden Temperatur (Meßstellen 1 und 2 in Abb.2). Diese

⁺)Cromel-Alumel ist Handelsname der Fa. Hoskins, USA. Dieses Thermopaar entspricht in seiner chemischen Zusammensetzung weitgehend dem Paar NiCr-Ni

Größe sollte qualitative Aufschlüsse über Wärmetönungen bei isothermen Adsorptions- und Desorptionsprozessen liefern und diente auch zur Bestimmung des axialen Temperaturgradienten bei Temperaturprogrammen.

Die Thermoelemente waren mit 2 m langen abgeschirmten Leitungen aus entsprechender Thermodrahtlitze ausgestattet. Die Enden dieser sog. Ausgleichsleitungen bildeten die Referenzstellen, d.h. die "Vergleichslötstellen", an denen durch Übergang auf je zwei Leitungen aus gleichem Adernmaterial die Referenzthermospannungen entstanden.

Die Berücksichtigung der Temperaturen dieser Referenzstellen erfolgte auf elektischem Wege (unter Vermeidung von Eisbädern) in einem speziell dazu entwickelten Gerät, das den besonderen Anforderungen zur Erzeugung beider Signalspannungen für Reaktortemperatur T und Temperaturdifferenz ΔT angepaßt war und im folgenden beschrieben wird.

2.3.2. Bezugswert für Differenztemperatur

Als Bezugswert für ΔT wurde die Temperatur vor dem Probenraum (Meßstelle 2) benutzt. Die beiden Thermoelemente wurden also in Differenzschaltung betrieben. Dadurch wurden von außen in den Probenraum hineingetragene Temperaturschwankungen (durch Trägergas oder Reaktortemperierung) zum

großen Teil eliminiert.

Die Maximalwerte der durch Frontaladsorption hervorgerufenen Temperaturerhöhungen erreichten in günstigen Fällen 1-2 K, im allgemeinen aber weniger, d.h. die zu messenden Thermospannungen lagen im Bereich einiger Mikrovolt. Um diese geringen Ausschläge für den Schreiber mit 1 mV-Meßbereich nutzbar zu machen, wurde ein hochwertiger, chopper-stabilsierter Gleichspannungsmeßverstärker vom Typ RF 910 der Fa. Knick, Berlin, zwischengeschaltet, dessen Verstärkungsfaktor durch äußere Widerstände auf den Wert $100 \pm 0,2$ festgelegt wurde. Die dazu benutzte Gegenkopplung für nicht-invertierenden (und phasenkompensierten) Betrieb mit Präzisionswiderständen Tiefpaßfilter am Ausgang zeigt Abb.8 (S.46).

Voraussetzung zur Ausnutzung einer so hohen Meßempfindlichkeit bis in die Größenordnung einiger hundertstel Kelvin war eine entsprechende Angleichung der Temperaturen der vier Referenzstellen der beiden Thermoelemente untereinander.

Die Anschlußstellen für die Ausgleichsleitungen der Thermoelemente bestanden aus Messingblöcken, die in großflächigem Wärmekontakt elektrisch isoliert dicht nebeneinander auf einen in der Elektronik gebräuchlichen Kühlkörper geschraubt waren. Diese Anordnung befand sich in einem geschlossenen Gehäuse und war damit gegen ungleiche Temperierung durch Konvektion von Umgebungsluft geschützt. Schwankungen der Referenzstellentemperaturen gegeneinander wurden damit sicher unter $\pm 0,02$ K reduziert.

2.3.3. Bezugswert für Reaktortemperatur

Für die Reaktortemperatur T bot sich als Bezugstemperatur 0°C an, weil das Steuergerät für Temperaturprogramme eine digitale Sollwertanzeige in $^{\circ}\text{C}$ enthielt. Die Thermospannung an den Referenzstellen mußte dazu durch eine von deren Temperatur abhängige elektrisch erzeugte Spannung ergänzt werden.

Abb.5 zeigt das Prinzip der Brückenschaltung, der diese Zusatzspannung U_A entnommen wurde. Diese setzte sich zusammen aus einem konstanten Anteil, der den Betrag der Thermospannung von 25°C ausmachte und am Widerstand R_5 zwischen (B) und (E) abgegriffen wurde, und dem restlichen Teil, der den Unterschied zwischen der Referenzstellentemperatur und 25°C kompensierte und am Widerstand R_1 zwischen (B) und (F) anlag.

Die Temperatur der Referenzstellen tastete der Widerstand R_3 ab. Die Wahl fiel auf einen Halbleiter-NTC-Widerstand Typ K252 (Siemens), weil dieses Bauelement gut wärmeleitend, aber elektrisch isoliert in einem Metallgehäuse eingebettet war und sich direkt neben den Referenzstellen auf den schon erwähnten Kühlkörper schrauben ließ.

Seine geeignete Bauform und der um ca. 2 Größenordnungen höhere Temperaturkoeffizient waren die Vorteile gegenüber Metallwiderständen, die sonst in solchen Schaltungen üblicherweise wegen ihres linearen Widerstandsverlaufs bevorzugt werden.

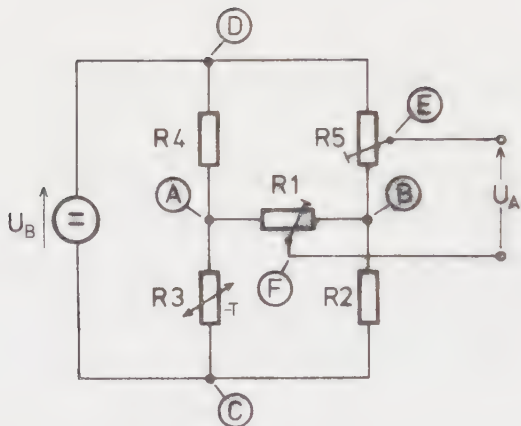
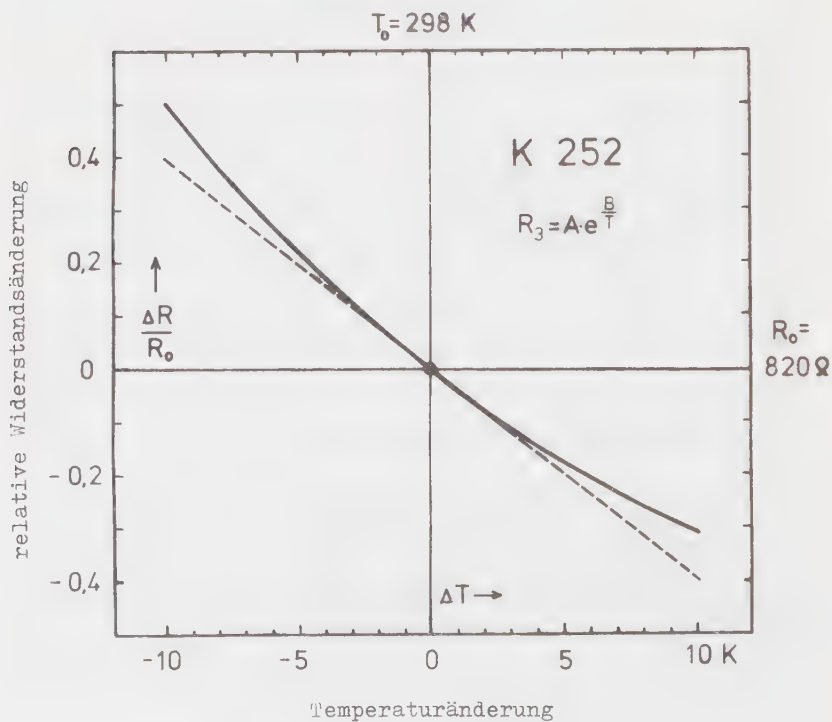


Abb.5: Temperaturmeßbrücke mit NTC-Widerstand (R_3)

Abb.6: Nichtlinearität des NTC-Widerstandes K 252



Demgegenüber hat der NTC-Halbleiterwiderstand eine exponentielle Temperaturabhängigkeit mit rund $\pm 20\%$ Linearitätsabweichung innerhalb des vorgesehenen Intervalles von ± 10 K um den Bezugswert $25^{\circ}\text{C} = 298$ K, wie in Abb.6 dargestellt.

Diese Abweichungen lassen sich in dem betrachteten Bereich aber in einer einfachen Brückenschaltung nach Abb.5 durch geeignete Dimensionierung weitgehend ausgleichen.

2.3.4. Selbstregelnde Brücke mit NTC-Widerstand

Das Prinzip beruht darauf, daß der Strom durch den NTC-Widerstand so verändert wird, daß der Spannungsabfall an ihm wieder linearisiert wird. Dies geschieht bei geeigneter Wahl des Vorwiderstandes R_4 selbsttätig durch die Widerstandsänderung des NTC-Widerstandes R_3 bei stabilisierter Versorgungsspannung U_B an der Brücke.

Theorie und Schaltungsentwicklung sollen kurz skizziert werden, da sie in der Literatur nicht zu finden sind.

Der Widerstand R_1 stellt praktisch keine Belastung der Brücke dar und kann außer Betracht bleiben. Der exponentielle Widerstandsverlauf

$$(1) \quad R_3 = A \cdot \exp \frac{B}{T}$$

ist in Abb.6 als relative Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ gegenüber dem Bezugswert $R_0 = R_3(T_0)$, $T_0 = 298$ K, in Abhängigkeit von der Temperaturänderung $\Delta T = T - T_0$ mit der Herstellerangabe $B = 3500$ K dargestellt.

$$R_3(T) = R_0 + \Delta R(\Delta T) = R_0 \left(1 + \frac{\Delta R}{R_0} \right)$$

Die relative Widerstandsänderung läßt sich als vollständige Reihenentwicklung der Exponentialfunktion schreiben:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{B}{T_0} \cdot \frac{\Delta T}{T_0 + \Delta T} \right)^n$$

Eine Entwicklung des Nenners der Summanden und die Beschränkung auf Glieder bis zur 3. Ordnung in $\Delta T/T_0$ liefert ein Polynom, das sich mit der Abkürzung

$$x := \frac{B}{T_0^2} \Delta T$$

vereinfacht als Produkt schreiben läßt

$$(2) \quad \frac{\Delta R}{R_0} = -(1 - ax + bx^2) \cdot x$$

mit den Koeffizienten

$$a = \frac{1}{2} + \frac{T_0}{B} \quad b = \frac{1}{6} + \frac{T_0}{B}$$

Die Klammer in Gl. (2) beschreibt also die Nichtlinearität von ΔR . Diese Näherung bis zur 3. Ordnung gilt im Bereich $\Delta T = \pm 10$ K mit einer Genauigkeit von $\pm 0,6$ % mit den vorliegenden Parametern $B = 3500$ K und $T_0 = 298$ K.

Der angestrebte Ausgleich des Linearitätsfehlers in diesem Bereich durch selbsttätige Stromregelung bei geeignetem Vorwiderstand R_4 ergibt sich folgendermaßen.

Das Teilverhältnis im linken Brückenweig sei abgekürzt durch:

$$t := \frac{R_4}{R_0 + R_4}$$

Die Brücke sei abgeglichen für $\Delta T = 0$. Das liefert für den rechten Brückenweig

$$(3) \quad \frac{R_5}{R_2} = \frac{R_4}{R_0}$$

Dann ergibt sich für die Brückenspannung U_{AB} bei vorgegebener Versorgungsspannung U_B mit der Näherung (2):

$$(4) \quad \frac{U_{AB}}{U_B} = -t(1-t) \cdot \frac{1 - ax + bx^2}{1 - t(x - ax^2 + bx^3)} \cdot x$$

Durch Koeffizientenanpassung $t = a$ reduziert sich der Linearitätsfehler in der Brückenspannung auf Glieder 2. Ordnung.

Diese Anpassungsbedingung liefert die Bestimmungsgleichung für den Vorwiderstand R_4 :

$$(5) \quad R_4 = R_0 \cdot \frac{B - 2T_0}{B + 2T_0}$$

Die Brückenspannung läßt sich mit den Parametern B und T_0 unter Vernachlässigung von Gliedern ab 2. Ordnung in $\Delta T/T_0$ darstellen als

$$(6) \quad U_{AB} = -U_B \cdot \frac{B^2 - 4T_0^2}{4BT_0^2} \cdot \Delta T$$

Der Fehler durch die höheren Glieder der exakteren Gl. (4) beträgt im Intervall $\Delta T = \pm 10 \text{ K}$ weniger als 5 %. Das würde bei exakter Anpassung des Koeffizienten vor ΔT an die spezifische Thermospannung eine Genauigkeit von $\pm 0,5 \text{ K}$ bedeuten.

Bei gegebenem NTC-Widerstand mit bekannten Daten lassen sich aus den Gleichungen (3), (5) und (6) die übrigen Brückenglieder errechnen.

Abb.7 zeigt das vollständige Schaltbild mit gleichen Bezeichnungen wie in Abb. 5. Die Widerstände R1 und R5 sind in mehrere Komponenten aufgeteilt.

Bei einer stabilisierten Versorgungsspannung von 3 V blieb die Erwärmung des NTC-Widerstandes durch elektrische Verlustleistung unter $1/10$ K.

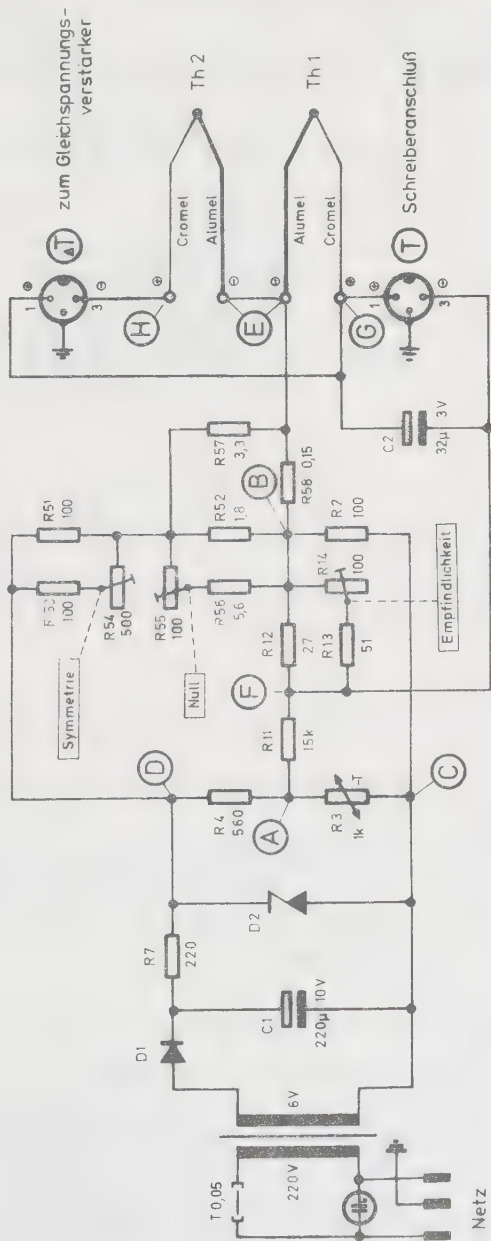
Als Generatorwiderstand für die Thermospannungsquelle zwischen den Punkten (B) und (F) wurde die Größenordnung 10Ω vorgesehen bei einem Temperaturgang von $41\mu\text{V/K}$. Die Belastung durch den daraus resultierenden Spannungsteiler in der Brückendiagonalen betrug nur etwa 1 % des Stromes im NTC-Widerstand. Der rechte Brückenweig wurde um eine Größenordnung niederohmiger ausgelegt als der linke.

Die Referenzstellen der beiden Thermoelemente sind mit (E), (G) bzw. (E), (H) bezeichnet. Mit ihnen stand der Widerstand R3 in der oben beschriebenen Weise in thermischem Kontakt.

Abb.7 Schaltung der Thermoelemente

Elektronische Referenzstellenkompensation

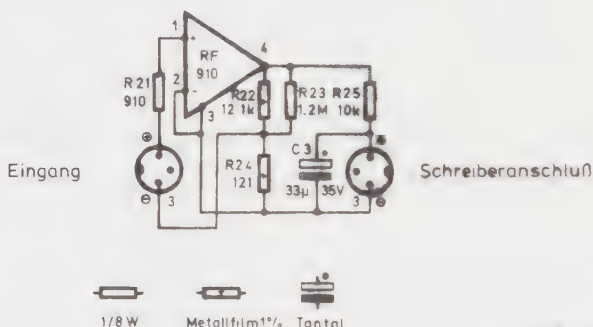
Stromlaufplan



1N 4003 TFK 85 C3 K 252

Abb.8 Gleichspannungsmeßverstärker

Äußere Beschaltung



2.3.5. Schaltungsabgleich

Der Abgleich der Brücke geschah folgendermaßen:

Zunächst wurde die Brücke bei 25°C am NTC-Widerstand zwischen den Punkten (A) und (B) mit Hilfe des Trimmers R54 ("Symmetrie") abgeglichen.

Dann wurde das Thermoelement Th 1 in ein gut gemischtes Eisbad getaucht und am Schreiber Ausgang für T mit Hilfe des Trimmers R55 ("Null") der Nullpunkt für die Celsius-Skala bei unveränderten 25°C an den Referenzstellen eingestellt.

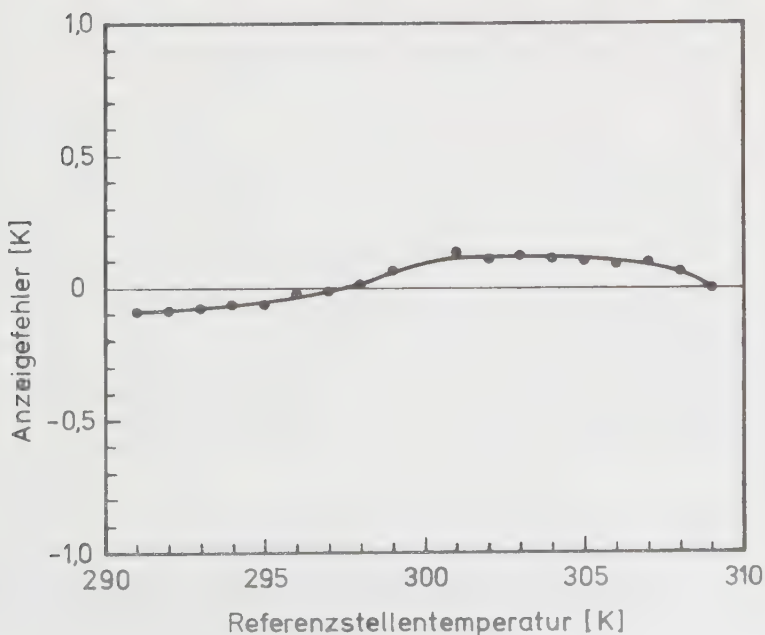
Schließlich wurde die Konstanz der Ausgangsspannung "Null"

bei in Eiswasser befindlichem Thermoelement bei allen Temperaturen der Referenzstellen zwischen 15 und 35°C mit Hilfe des Trimmers R14 ("Empfindlichkeit") herbeigeführt.

Abb.9 zeigt das Ergebnis eines solchen Experimentes. Danach beträgt der Anzeigefehler bei richtigem Abgleich nur etwa $\pm 0,1$ K. Wesentlich ist dabei eine entsprechend sorgfältige Versuchsführung. Das Thermoelement muß in einem gerührten Eisbad temperiert werden, und das Abkühlen bzw. Aufheizen

Abb.9

Kompensierte Referenzstellentemperatur



zen der Referenzstellen muß bei geschlossenem Gehäuse in ruhender Umgebungsluft mit realistischer Geschwindigkeit erfolgen.

Die Kurve in Abb.9 setzt sich aus zwei Abkühlvorgängen zusammen. Bei etwa 300 K wurde die Umgebungstemperatur recht plötzlich gesenkt (von Zimmertemperatur auf Außenluft von weniger als 10°C). Daher resultiert der S-förmige Verlauf.

Eine Überprüfung des Nullpunktabgleichs nach mehr als einem Jahr ergab ohne Nachjustieren noch eine Genauigkeit von 0,2 K.

2.4. Ofensystem

2.4.1. Zwei Methoden der Wärmeübertragung

Ein Beheizungssystem, das lineare Temperaturprogramme im Reaktor ermöglichen soll, muß nach anderen Gesichtspunkten gestaltet werden als eine einfache Thermostatisierungseinrichtung. Besondere Bedeutung kommt der Erzielung einer kleinen Wärmekapazität der beheizten Anordnung und eines geringen Wärmewiderstandes zwischen Heizung und Probe zu. Die daraus resultierende kurze thermische Relaxationszeit des Systems ist eine Voraussetzung für das Einhalten exakter Temperaturprogramme am Ort der Probe bei hohen Heizraten.

Zusätzlich ist auf eine gleichmäßige Wärmezufuhr zu allen Stellen der Probenoberfläche zu achten, um Temperaturgradienten im Probenraum niedrig zu halten.

Gebräuchliche Öfen mit Heizwicklungen auf keramischen Rohren eignen sich erfahrungsgemäß für diesen Zweck nicht besonders gut wegen des großen Wärmewiderstandes des Isolators (54). Bei kompakten Abmessungen müssen außerdem Vorkehrungen getroffen werden, um die zu den Rohrenden hin wachsenden Temperaturgradienten im Bereich der Probenzone z.B. durch einen Hohlzylinder aus gut wärmeleitendem Material stark zu reduzieren.

Die dazu geeigneten wärmebeständigen Metallkörper erhöhen jedoch die Wärmekapazität der Anordnung beträchtlich.

In solchen herkömmlichen Öfen erfolgt der Wärmetransport hauptsächlich durch Wärmeleitung. In modernen Gaschromatographen wird dagegen meistens eine künstlich erzeugte Konvektion als wichtigster Träger des Energietransportes zwischen Heizwicklung und Probengefäß dazu benutzt, den Widerstand zwischen diesen beiden Orten so klein wie möglich zu halten.

Die einen Heißluftkreislauf erzeugenden Gebläserotoren in handelsüblichen GC-Geräten sind im Dauerbetrieb nur bis etwa 700 - 800 K wärmebeständig.

Als obere Grenze der Temperaturprogramme der Thermodesorptionsversuche waren 775 K vorgesehen. Bei einigen Versuchsreihen sollten jedoch während der Aktivierung des Oxids auch 960 K in einer in situ-Behandlung erreicht werden.

Deshalb wurde eine Kombination aus zwei Beheizungssystemen für den stationär montierten Reaktor entwickelt. Als Ofen mit Gebläse für TPD-Versuche konnte kein im Handel erhältliches Modell Verwendung finden, weil der Boden des beheizten Raumes gegen einen herkömmlichen Rohrofen für Ausheiztemperaturen über 780 K austauschbar sein mußte.

2.4.2. Gebläseofen

Aus Gründen möglichst gleichmäßiger Wärmeverteilung wurde ein zylindersymmetrischer Aufbau des Umluftofens gewählt. Abb.10 zeigt in vereinfachter Darstellung einen Schnitt durch den Ofen mit eingeschobenem Reaktor. Eine maßstabsgetreue Zeichnung ist im Anhang auf Zeichnungsblatt 02 gegeben.

Der Motor (a) trieb auf einer gemeinsamen Welle drei Ventilatoren (b), (c) und (d) an.

Der geschlossene Heißluftkreislauf innerhalb des Mantels (g) ist mit weißen Pfeilen gekennzeichnet. Die Luft wurde unter dem Reaktor durch ein Netz hindurch mit Hilfe des Radialverdichters (d) angesaugt, durchströmte die Heizwicklung (e), passierte ein Regelthermoelement (k) und glitt nach Führung durch das Leitblech (f) am Reaktor entlang. Die geringsten Temperaturunterschiede zwischen Reaktorwand und Heizluft waren in der Gegend des Probenvolumens (p) zu erwarten.

Um den Luftaustausch zwischen der Heißluftkammer und der Umgebung so gering wie möglich zu halten, wurden die Durchführungen der Ventilatorwelle und des Reaktors durch die Mäntel (g), (h) und (i) mit Luftspalten von nur 0,5 mm angepaßt.

Ein rasches Abkühlen der Heißluftkammer nach Temperaturprogrammen war durch Umspülen des Mantels (g) von außen mit Frischluft (schwarze Pfeile) innerhalb des Mantels (h) möglich. Dazu wurden in den Ebenen (D) und (A) Schieber, beste-

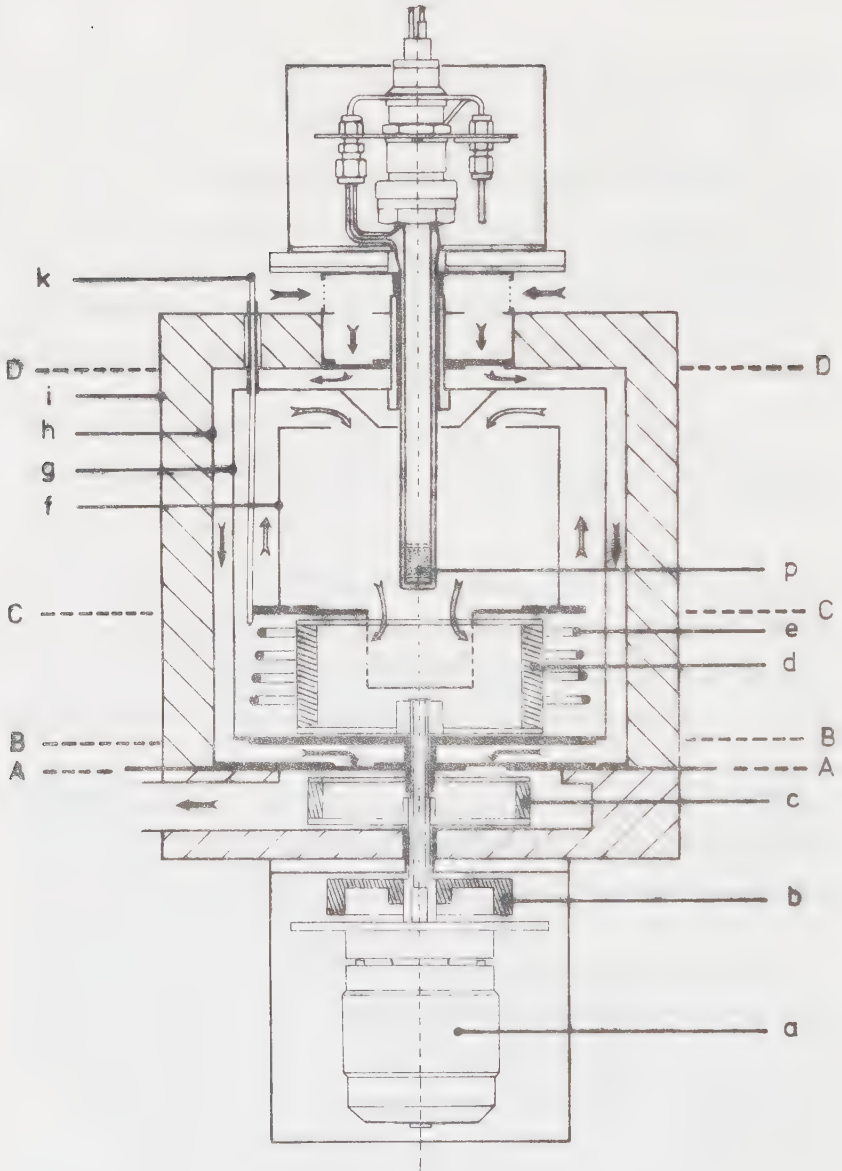


Abb.10: Gebläseofen

(a) Motor, (b) Kühlventilator für Motorwelle, (c) Ventilator für Kühlluftstrom, (d) Ventilator für Heißluftstrom, (e) Heizwicklung, (f) Luftleitzylinder, (g) innerer Mantel, (h) mittlerer Mantel, (i) äußerer Mantel

hend aus gegeneinander drehbaren Lochscheiben, geöffnet. Der Radialverdichter (c) saugte die Kühlluft an und blies sie zu einem seitlichen Schacht hinaus. Im Anhang sind Detaildarstellungen des oberen Kühlluftteinlasses auf Blatt 03 und des Kühlluftausganges (Schnitt in der Ebene (A)) auf Blatt 04 enthalten.

Es ließen sich Abkühlgeschwindigkeiten bis zu 30 K/min erreichen mit einer Halbwertszeit von weniger als 6 min.

Zwischen dem Kühlluftmantel (h) und dem Außenmantel (i) lag eine wärmeisolierende Glaswollschicht (in Abb.10 schraffiert).

Die Ventilatoren (c) und (d) stammten aus einem Gaschromatographen der Fa. Hewlett-Packard, USA, und waren aus Edelstahlblech (d) bzw. aus verzinktem Stahlblech (c) hergestellt. Anstelle des serienmäßig dazugehörenden Motors, der mit 115 V / 60 Hz betrieben werden mußte, wurde ein Präzisionsaußenläufermotor der Fa. Pabst, St. Georgen, mit 220 V / 50 Hz - Netzanschluß und einer mechanischen Leistungsabgabe von 75 W bei Einphasenbetrieb mit Kondensator eingebaut. Dazu mußte eine präzise gefertigte Ventilatorwelle mit exakter Passung auf der vorhandenen kurzen Motorachse befestigt werden. Zur Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit war diese Welle mit einer durchgehenden Hohlbohrung versehen und wurde ebenso wie der Motor vom Ventilator (b) gekühlt.

Die Welle konnte aus wärmetechnischen Gründen nicht außerhalb des Motors gelagert werden. Um trotzdem einen vibrationsarmen Lauf des schweren Heißluftverdichters zu gewährleisten und die engen Toleranzen an den Wellendurchführungen durch die Mäntel einzuhalten, wurde das Ventilatorsystem dynamisch ausgewuchtet. Dies gelang ohne Einsatz elektronischer Spezialgeräte mit Fingerspitzengefühl durch systematische Versuche mit Probegewichten und mußte nach einigen tausend Betriebsstunden wiederholt werden, da Fliehkräfte bei hoher thermischer Beaufschlagung⁺) des Heizventilators auf Dauer nicht ohne Folgen blieben.

Alle übrigen mit Heißluft oder erwärmter Kühlluft in Berührung kommenden Teile waren ebenfalls aus Edelstahl (W.-Nr. 1.4301 oder 1.4577) angefertigt. Bei der Wahl der Blechstärke der Mäntel (f) und (g) war ein Kompromiß zu schließen zwischen erforderlicher Stabilität bei hoher thermischer Dehnung einerseits und geringer Masse für eine möglichst kleine Wärmekapazität andererseits.

Das Unterteil des Ofens einschließlich des Gebläses ließ sich entfernen. Die Abdichtungen der Trennstellen der Mäntel bestanden aus ineinandergreifenden gestuften Ringen und lagen für (f) in Ebene (C), für (g) in (B) und für (h) und (i) in Ebene (A).

In Abb.11 ist die Güte der Temperaturprogramme im Heizratenbereich von 1...20 K/min dargestellt. Durch die logarithmische Auftragung der momentanen Heizrate ist ein direkter gra-

⁺) Im GC des Herstellers liegt die höchste Betriebstemperatur um 100 K niedriger

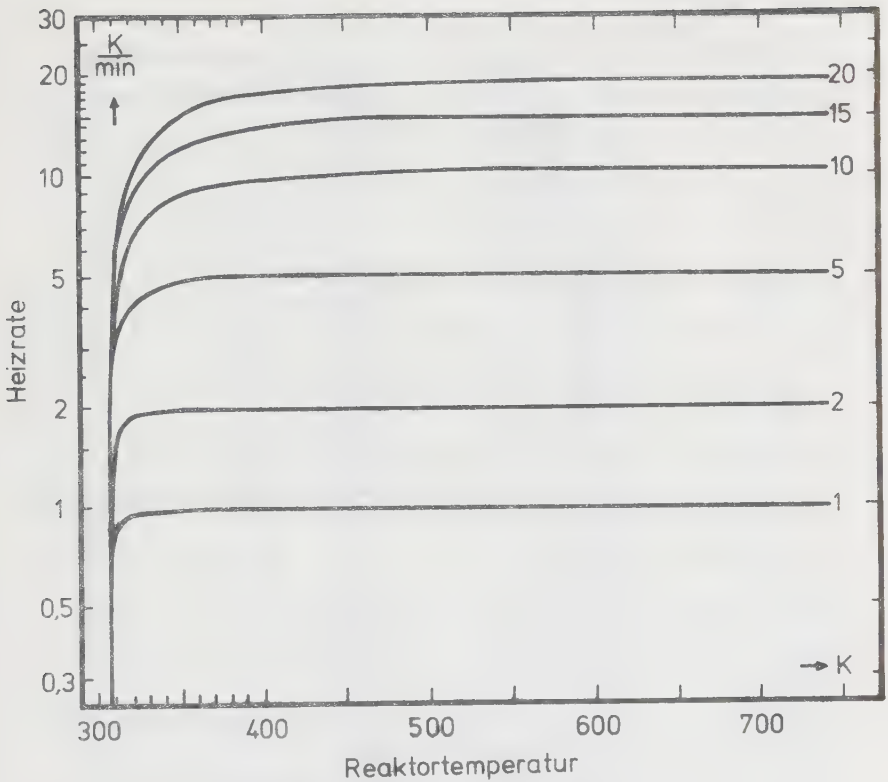


Abb.11: Güte der Temperaturprogramme

Parameter: Eingestellte Heizrate

phischer Vergleich zwischen den verschiedenen Kurven möglich. Eine logarithmische Staffellung der zu wählenden Heizraten empfiehlt sich auch zur Ermittlung von Geraden nach der Red-head'schen Fundamentalgleichung.

2.4.3. Hochtemperaturofen

Ausheiztemperaturen über 780 K ließen sich erzielen, wenn das beschriebene Unterteil des Gebläseofens herabgeschwenkt und statt dessen ein Rohrofen, der sog. Hochtemperaturofen, über den Reaktor geschoben wurde. Der zur Verfügung stehende Platz zwischen der oberen Begrenzung des Rohrofens und der Oxidprobe im Reaktor betrug nur etwa 6 cm (vgl. auch Abb. 13). Um Temperaturgradienten im Inneren herkömmlicher Öfen keramischer Bauart in die Größenordnung weniger K/cm zu senken, muß die Länge des Rohres mindestens zehnfach größer als sein Querschnitt gewählt werden (66). Dies war im vorliegenden Fall nicht möglich.

Deshalb wurde eine andere, neuartige Konstruktion im Hochtemperaturofen angewandt (66). Abb.12 zeigt einen Schnitt durch den Ofen. Als Träger der Heizwicklung (b) aus Kanthal-Band diente ein Edelstahlrohr (a), auf das als elektrische Isolation eine 0,3 mm starke Aluminiumoxidschicht aufgespritzt worden war. Damit wurden die hohen Temperaturgefälle vermieden, die sich beim Wärmedurchgang durch das üblicherweise verwendete Keramikrohr und den Luftspalt zum Metallkörper bilden.

Statt dessen erfolgte der Wärmefluß durch die dünne aufgespritzte Schicht direkt in das gut wärmeleitende Metallrohr (a), dessen Innenbohrung nur 0,2 mm Luftweg zum Reaktor freiließ.

Das Heizband war an den Enden des Rohres etwa dreimal dichter

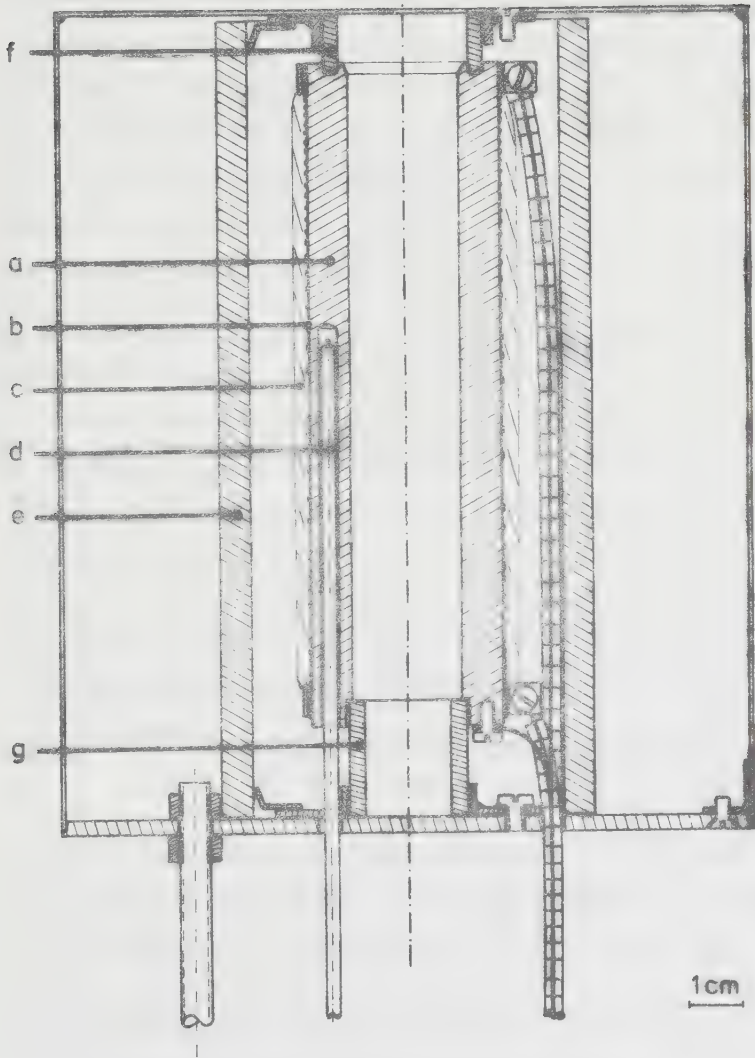


Abb.12: Hochtemperaturofen

(a) Edelstahlrohr, (b) Heizwicklung, (c) Ofenmasse,
(d) Thermoelement, (e) Tonrohr, (f, g) Keramikrohre

ter gewickelt als in der Mitte und zur besseren Wärmeausnutzung und mechanischen Fixierung der einzelnen Windungen wie üblich mit Ofenmasse (c) vergipst. Das Metallrohr enthielt eine Bohrung für ein Thermoelement (d) und war mit zwei kurzen Keramikrohren (f) und (g) gegen den äußeren Mantel aus Edelstahlblech wärmeisolierend abgestützt. Außerhalb des Tonrohres (e) als Strahlungsschutz befand sich zur Wärmeisolation eine Schicht Asbest und feine Glaswatte (E-Felt).

Durch die spezielle Konstruktion der Heizung ergaben sich günstige thermische Eigenschaften. Bei einer Temperatur von 940 K betrug der in der gesamten Probenzone im Reaktor gemessene Temperaturgradient nur 2 K/cm. Der Temperaturunterschied von 3,5 K auf einer Länge des Probenbettes von etwa 1,7 cm war damit etwa um den Faktor 500 kleiner als in der ausschließenden, nur vierfach längeren Randzone bis zum Ofenboden. Dabei betrug die Leistungsaufnahme etwa 250 W. Der Temperaturabfall zwischen den Thermoelementen (d) im Metallrohr und in der Oxidprobe im Reaktor war kleiner als die Eichtoleranzen und damit ebenfalls nur wenige Grad groß.

Die Thermostatisierung übernahm ein Zweipunktregler der Fa. Metrawatt, Nürnberg, Typ RK, mit einem Temperaturbereich von 20...900°C und eingebauter elektrischer Vergleichsstellenkompensation auf 20°C für ein NiCrNi-Thermoelement. Die thermische Rückführung konnte wegen der sehr geringen Wärmewiderstände auf kleine Werte eingestellt werden. Bei einem typischen Verhältnis von Grundlast zu Vollast wie 1 : 2 konnte eine Temperaturkonstanz von besser als ± 2 K bei 940 K im Reaktor erzielt werden.

2.4.4. Kombiniertes Ofensystem

Abb.13 zeigt das kombinierte System beider Öfen. Das Unterteil (h) des Gebläseofens ist an zwei Traghebeln (f) und (g) vom Oberteil (a) seitlich abgesenkt und der Rohrofen (c) zur Erzielung höherer Temperaturen als 780 K über den Reaktor geschoben worden.

Die Befestigung des Ofens (c) mit einer feststellbaren Muffe auf einer Gleitstange in bekannter Art ist wegen besserer Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

Um Vibrationen des gummigelagerten Motors wirksam zu dämpfen, war seine Aufhängung über einen massiven Kastenrahmen mit den Traghebellagern verbunden. Damit wog das Unterteil (h) 13 kp. Für eine mühelose Verschiebung eines derart großen Gewichtes eignete sich ein herkömmlicher Führungsmechanismus wie der des leichten Hochtemperaturofens (c) nicht.

Dagegen besaß die Traghebelkonstruktion entscheidende Vorteile:

1. Die Reibungsflächen der Führungselemente (Kugellager) waren vergleichsweise klein und gestatteten eine spielfreie, reibungsarme und verschleißfreie Verschiebung.
2. Planparalleles Einführen des Unterteiles (h) mit koaxialer Passung im Oberteil (a) bzw. Trennung beider Komponenten bis zu einem großen seitlichen Versatz ergaben sich automatisch als eindeutig definierte Endstellungen einer eindimensionalen Bewegung.

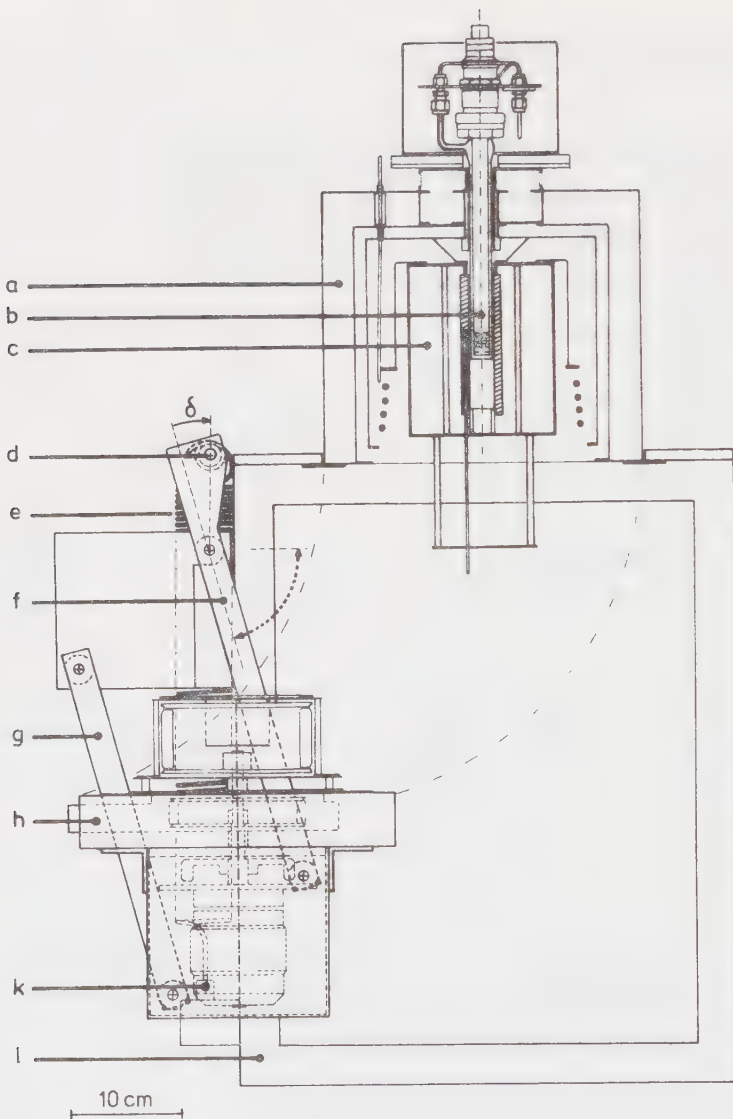


Abb.13: Kombiniertes Ofensystem

(a) Gebläseofenoberteil, (b) Reaktor, (c) Hochtemperaturofen, (d) oberer Aufhängepunkt der Feder (e), (f,g) Traghebel, (h) Gebläseofenunterteil, (k) unterer Aufhängepunkt der Feder, (l) Rahmen

3. Als wesentliche Bedienungserleichterung wirkte die Zugfeder (e) beim Hochschwenken des großen Gebläsegewichtes. In Abb.13 weitgehend verdeckt, war sie zwischen dem Punkt (d) auf der Gegenseite des Hebels (f) und einem festen Punkt (k) am Rahmen (l) gespannt⁺). Das restliche, von Hand aufzuwendende Drehmoment konnte fast im gesamten Schwenkbereich reduziert werden auf weniger als 5 % des Maximalwertes, den das Ofenunterteil (h) in der oberen Endlage auf die Hebel ausübte.

⁺) Der Vorlaufwinkel δ des Angriffspunktes (d) auf dem Hebel (f) verringerte den Einfluß der Änderung der Federspannung zwischen ca. 50 und 70 kp. Er war durch Ausgleichsrechnung optimal angepaßt worden.

2.5. Temperaturprogrammiergerät

Für die Stromversorgung und Steuerung von Heizung und Motor des Gebläseofens wurde ein Gerät der Fa. Hewlett-Packard, USA, Typ Temperature-Programmer Modell 240 benutzt, das durch einige Änderungen in der Elektronik und den Einbau von Zusatzeinrichtungen für diese Aufgabe modifiziert werden mußte.

2.5.1. Netzspannungsanpassung

Der Netzanschluß des Gerätes war werksseitig für 115 V / 50 Hz ausgelegt. Der Betrieb über einen ausreichend dimensionierten Transformator am 220 V-Netz hatte während früherer Versuche (54) gelegentlich zu Störungen der Regelfunktion geführt, welche nur durch eine ungeeignet starke elektrische Dämpfung in der Regelstrecke zu vermeiden gewesen waren. Deshalb wurde eine Umrüstung für direkten Netzanschluß an 220 V vorgenommen.

Entsprechend einer Einteilung der elektronischen Ausrüstung in drei Bereiche waren folgende Maßnahmen zu ergreifen.

1. Die beiden Thyristoren wurden gegen Exemplare des spannungsfesteren Typs 2 N 3670 ausgetauscht, die auch in den neueren Ausführungen des Programmiergerätes für den

europäischen Markt eingebaut sind. Sie wurden auf neuen, großdimensionierten Kühlkörpern montiert. Die maximal verfügbare Ausgangsleistung stieg durch diesen Umbau von 1,5 auf 2 kW.

2. Die Baugruppe "Netzsynchrisation und Triggerung" (SCR firing circuit) wurde nach einem Vorschlag des Verfassers in der Service-Abteilung der Fa. Hewlett-Packard, München -Ottobrunn, durch Änderung der Spannungsversorgung umgebaut.
3. Die Stromversorgung der Baugruppe "Fehlerverstärker" (Error Detector Converter = EDC) und die restlichen Bauelemente, darunter der Synchronmotor für das Sollwertpotentiometer, übernahm ein nachträglich in das Gerät eingebauter, kleiner 220/110 V - Transformator.

Die im Gebläseofen eingebaute Heizwicklung bestand aus zwei handelsüblichen edelstahlgemantelten Heizstäben, die zur Kompensation magnetischer Störstrahlung bei Phasenanschnittsteuerung gegensinnig vom Heizstrom durchflossen wurden. Die Leistungsverteilung über den Vollkreis war nahezu ausgeglichen zur Wahrung der Symmetrie der thermischen Belastung der Ofenmäntel. Die Leistungsaufnahme von 2×1 kW bei 220 V war optimal an das Steuergerät angepaßt.

2.5.2. Motorsteuerung und Schutzschaltung

Aus mehreren Gründen war es ratsam, die Bedienung des Gebläsemotors in das Heizungssteuergerät zu integrieren. Ein Betrieb der Heizstäbe mit voller Leistung bei stehendem Motor hätte zu Schäden geführt. Außerdem waren die beiden Ventilatoren für Heißluft und Kühlluft für entgegengesetzte Drehrichtungen ausgelegt, so daß nur jeweils einer der beiden Verdichter die maximal mögliche Luftmenge fördern konnte.

Der geänderte Hauptschalter für die Wahl der Betriebsart des Temperaturprogrammiergerätes erhielt erweiterte Funktionen mit dem zusätzlichen Programm "Kühlen" und einer vierten Schaltebene für die Drehrichtungssteuerung des Gebläsemotors.⁺)

Zusätzlich wurden zwei Schutzschaltungen installiert, die Heizungs- und Motorstrom bei folgenden Betriebsstörungen bzw. Fehlbedienungen unterbrechen:

1. bei zu geringer Drehzahl des Motors durch
 - a) zu kleine oder ausgefallene Betriebsspannung
 - b) defekten Hilfskondensator
 - c) mechanische Überlastung
(z.B. durch Lagerschäden, Ventilatordeformation mit erhöhter Reibung oder Blockierung der Welle etc.)
2. bei Herausschwenken des Gebläses aus dem Ofenoberteil um mehr als 1 mm.

⁺) Weitere Änderungen gegenüber dem serienmäßigen Zustand ergaben sich durch Umrüstung auf höhere Netzspannung (s. Abschnitt 2.4.1.)

Damit waren alle in der Praxis möglichen Fehlerquellen erfaßt, zumal diese Schutzfunktionen bei jeder Art von Leistungsunterbrechungen wirksam blieben.

Diese automatische Überwachung war erforderlich, weil der Gebläseofen oft über mehrere Wochen im 24 h - Dauerbetrieb lief.

In Abb.14 ist das Prinzip der Schutzeinrichtungen in vereinfachter Form wiedergegeben. Alle rechts neben der strichpunktierten Linie umrandeten Bauteile wurden zusätzlich in das Programmiergerät eingebaut. Links von dieser Trennungslinie liegende Bauteile waren werksseitig vorhanden und wurden nur in dem Maße in diese Darstellung einbezogen, wie es für die nachstehenden Erklärungen erforderlich ist.

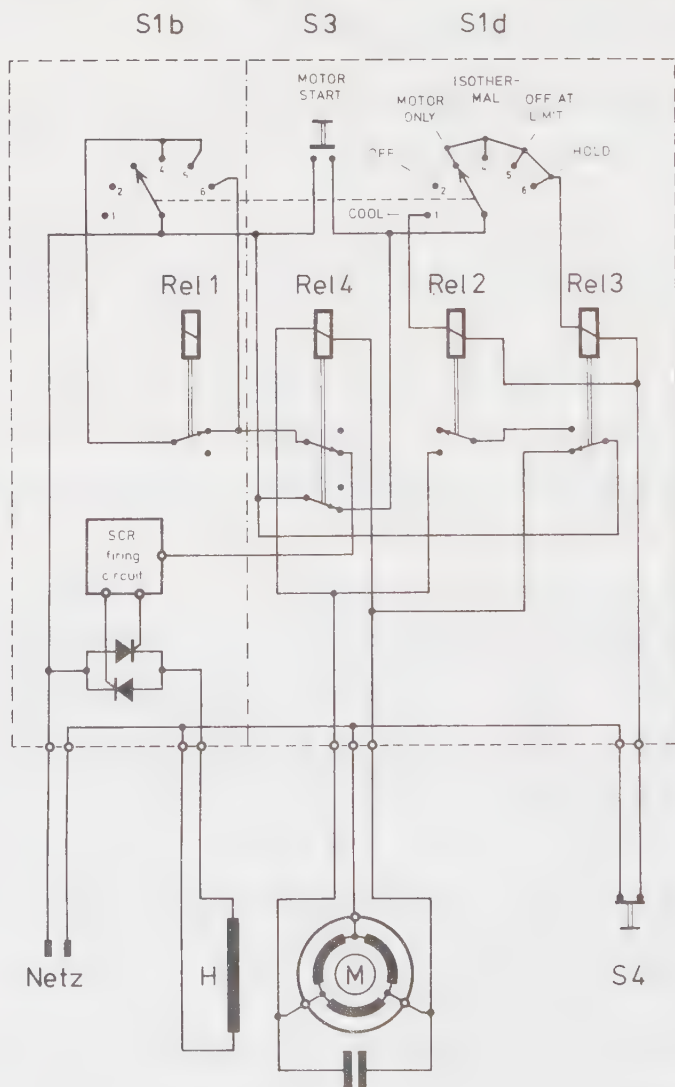
Das Abschalten des Heizstromes durch eine Schutzeinrichtung erfolgte elektronisch durch Unterbrechen der Netzsynchronisation für die Zündschaltung der Thyristoren (SCR firing circuit) über Relais 4 analog zur Wirkungsweise von Relais 1 in der Betriebsart "OF AT LIMIT " bei Erreichen der vorgeählten Maximaltemperatur.

Der Dreiphasenmotor M des Gebläses wurde am einphasigen Netz mit Hilfskondensator betrieben. Dies hatte drei Vorteile gegenüber dem Anschluß an ein Drehstromnetz:

1. Ohne Umbau der elektrischen Installation war eine direkte Speisung des Motors aus dem Programmiergerät möglich.
2. Der Drehrichtungswechsel erforderte nur einpoliges Umschalten.

Abb. 14

Schutzschaltung für Motor und Heizung



3. Wichtigster Vorzug dieser Betriebsart war eine einfach zu realisierende Schaltung zur Überwachung einer Mindest-drehzahl des Motors.

Die am Kondensator liegende Hilfsspannung hängt von der Gegeninduktion des rotierenden Kurzschlußläufers in den Statorwicklungen ab. Sobald sie infolge sinkender Drehzahl einen bestimmten Wert unterschritt, fiel das parallel geschaltete Schutzrelais 4 ab.

Damit gelang es, alle oben unter 1.a) bis c) aufgeführten Störungsursachen elektrischer oder mechanischer Art mit einem einzigen Stellglied zu erfassen.

Die Wirkungsweise der Drehzahlüberwachung auf die Motorsteuerung war folgende:

Die Ebene S1d des erneuerten Betriebsartwahlschalters diente zur Drehrichtungssteuerung. Zum Start des Motors mußte die Schutzfunktion 1 (Drehzahlüberwachung) durch Schließen des Tastschalters S3 außer Kraft gesetzt werden. Je nach gewählter Betriebsart zog entweder Relais 3 in Stellung "MOTOR ONLY" für Heizprogramme an (Rechtslauf des Motors) oder Relais 2 in Stellung "COOL" (Linkslauf). Bei ausreichender Drehzahl zog Relais 4 an, hielt nach Öffnen der Taste S3 das Startrelais angezogen und übernahm damit Schutzfunktion 1. Schutzfunktion 2 wurde bei Öffnen des Ofens ausgelöst. Mikroschalter S4 unterbrach den Spulenstrom für Relais 2 bzw. 3.

Der Stufenschalter der Ebene S1b ließ nur ein Heizen bei richtigem Drehsinn des Motors zu.

2.6. Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Als ständig einsatzbereiter, robuster gaschromatographischer Detektor wurde ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) verwendet. Trotz seiner verhältnismäßig geringen Empfindlichkeit war er als Ergänzung zum Massenspektrometer aus verschiedenen Gründen unentbehrlich.

1. Die stoffspezifische Empfindlichkeit des Massenspektrometers war über längere Zeiträume nicht genau reproduzierbar. Sie hing zudem von vielen Parametern ab (Zustand der Ionenquelle, des Massenfilters und des Sekundärelektronenvervielfachers). Eine Eichung konnte im Einzelfall durch Vergleich mit dem stabil arbeitenden WLD erfolgen.
2. Bei hohen Konzentrationen aggressiver Gase im Trägergas, wie sie z.B. bei der Adsorption von Pyridin vorkamen, brauchte das empfindliche Massenspektrometer nicht in Mitleidenschaft gezogen zu werden.
3. Thermodesorptionsversuche mit einem einzigen Adsorptiv (z.B. CO_2) konnten oft auch ohne Einsatz des Massenspektrometers durchgeführt werden.
4. Beliebige verdampfbare Adsorptive, auch nicht brennbare wie CO_2 , konnten registriert werden. Deshalb schied z.B. ein Flammenionisationsdetektor von vornherein aus.
5. Vorteilhaft war das lineare Anzeigeverhalten bis zu recht hohen Konzentrationen (durchschnittlich mehr als 10 %) und der wartungsfreie Betrieb.

6. Da Helium als Trägergas hoher Wärmeleitfähigkeit für temperaturprogrammierte Prozesse benötigt wurde, bot sich der WLD als Detektor der Wahl an.

Es stellte sich also die Aufgabe, die vergleichsweise geringe Nachweisempfindlichkeit dieses Detektortyps möglichst weit zu erhöhen.

Da ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor eine sehr temperaturempfindliche elektrische Brückenschaltung darstellt, hängt seine Nachweisgrenze in erster Linie davon ab, mit welcher Genauigkeit der willkürlich gewählte Bezugswert für verschwindendes Meßsignal, das ist i.a. der exakte Brückenabgleich, über längere Zeit unter sich ändernden Umweltbedingungen eingehalten wird (sog. Basislinienkonstanz) (67).

Demgegenüber kann der Effekt des Rauschens auch bei nachfolgender elektrischer Verstärkung vernachlässigt werden.

Größte Sorgfalt mußte also auf die Einhaltung stabiler thermischer und elektrischer Betriebsdaten gelegt werden.

Zur Verfügung stand ein Wärmeleitzellenblock aus dem Gaschromatographen GC-2 der Fa. Beckman, USA, über den aus einer vorangehenden Arbeit (54) umfangreiche quantitative Untersuchungen bezüglich fast aller die Basislinie beeinflussenden Faktoren vorlagen.

Um den Zellenblock, der ja lediglich einen geeigneten Gasweg mit Zellen für vier Filaments darstellte und der aus dem Zusammenwirken mit den übrigen, zum Betrieb notwendigen Teil-

len aus dem Gaschromatographen herausgenommen war, zu einem als selbstständige Einheit funktionierenden Wärmeleitfähigkeitsdetektor zu machen, waren im wesentlichen folgende Ergänzungen notwendig:

1. Einbau des Zellenblocks in ein hochgenau thermostatisiertes Gehäuse
2. Entwicklung einer hochkonstanten Stromversorgung und einer sehr stabil arbeitenden Abgleicheinrichtung der Meßbrücke
3. Anschluß an ein Gaswegsystem, das in den Meßzellen eine entsprechende Konstanz der Temperatur, der Strömungsgeschwindigkeit und des Druckes des Trägergases sicherstellte.

Besonders in den ersten beiden Punkten genügten die während früherer Arbeiten (52-54) benutzten Einrichtungen den zu erwartenden Anforderungen nicht. Aufbauend auf den zuvor gesammelten Erfahrungen wurden sie deshalb für die vorliegende Arbeit neu konzipiert und umgebaut.

Dadurch konnte eine deutliche Senkung der Nachweisgrenze erreicht werden. Es wurde das ursprünglich gesetzte Ziel der Einhaltung einer Langzeitkonstanz der Basislinie innerhalb $5 \mu\text{V}$ über mehrere Stunden realisiert, d.h. die Brücke blieb in diesem Zeitraum auf 1 ppm der Versorgungsspannung abgeglichen.

2.6.1. Filamentauswahl

Nach früheren Untersuchungen (54) entsprach bei diesen Wärmeleitzellen ein Meßsignal von $5 \mu\text{V}$ einer Änderung der Filamenttemperatur von nur $1,3 \text{ mK}$.

Folglich waren auch an die Temperaturkonstanz des Trägergases und der Zellenwände hohe Anforderungen zu stellen.

Prinzipiell mußte aber unterschieden werden zwischen sehr kritischen einkanalen Parameteränderungen, also solchen, die z.B. nur im Meßgasweg auftraten, und zwischen zweikanaligen Änderungen, die in gleichem Umfang auch den Vergleichsstrom betrafen und sich in der Brückenschaltung größtenteils aufhoben.

Daß sich zweikanalige Störungen überhaupt bemerkbar machten, lag an dem hochgradigen Abgleich der Brücke (wie schon erwähnt auf 10^{-6} der Versorgungsspannung). Die Filamenttemperaturen sind nämlich grundsätzlich nicht vollkommen untereinander gleich (z.B. durch geringe Unterschiede in Zellengeometrie). Der Temperaturkoeffizient ihrer Widerstände ist selbst geringfügig temperaturabhängig. Deshalb führen z.B. gleiche Temperaturverschiebungen an allen vier Filaments nicht zu gleichen relativen Widerstandsänderungen. Hier spielen also Effekte höherer Ordnung in T eine Rolle.

Um zweikanalige Einflüsse möglichst gering zu halten, war der Zellenblock mit einem aufeinander abgestimmten Filamentquartett ausgestattet, dessen vom Hersteller ausgemessene

Widerstände sich insgesamt nur in der vierten Dezimalen voneinander unterschieden.

Bei diesem Detektortyp wurden die Filaments werksseitig jedoch nur paarweise aufeinander abgestimmt geliefert. Die Meßdrähte bestanden aus gewendelter Wolframdraht und besaßen an der Drahtoberfläche keinen speziellen Korrosionsschutz. Im Laufe von Monaten unterlagen die beiden Filaments im Meßgasweg wegen der Beladung des Trägergases mit Substanzen einer stärkeren Alterung als diejenigen des Vergleichsgasweges. Dies führte zu einer allmählichen Verschiebung der Basislinie in Richtung positiver Meßwerte.

2.6.2. Thermostatisierung

Aus vorangegangenen Untersuchungen (54) war bekannt, daß der (zweikanalige) Einfluß der Zellenblocktemperatur auf das Detektorsignal etwa $30...50 \mu V / K$ je nach Alterung ausgesuchter Filaments betrug.

Um die genannte Genauigkeit des Brückenabgleichs zu gewährleisten, mußte also eine Thermostatisierung des Zellenblocks auf wenige hundertstel Grad über viele Stunden realisiert werden. Dieses Ziel war in vorangegangenen Versuchen (54) bei weitem nicht erreicht worden, und es mußten wesentliche Verbesserungen vorgenommen werden.

Unverändert übernommen wurde der Einbau des Zellenblockes in ein massives, von außen beheiztes zylindrisches Messinggehäuse von ca. dreifachem Durchmesser. Um den Block herum existierte dadurch ein ruhendes Luftpolster, das zur Dämpfung rascher Temperaturwechsel der elektrischen Heizung bei Schaltvorgängen der Zweipunktregelung diente und in dem ausreichend Raum für Gaswegschleifen zur Angleichung der Trägergastemperaturen an diejenigen des Zellenblocks zur Verfü- gung stand. Die Blocktemperatur von ca. 388 K verhinderte zuverlässig eine Kondensation von Pyridin.

Neu konzipiert wurden Heizungssystem, Temperaturerfassung und Regelung. Anstelle eines Thermoelementes wurde ein Pt-100-Widerstandsthermometer eingebaut. Damit war die aufwendige Erzeugung einer stabileren Referenztemperatur entbehrlich (z.B. gerührtes Eisbad). Als Zweipunktregler wurde ein Gerät vom Typ "Thermosistor" der Fa. Haake, Berlin, benutzt, dessen Schaltintervall nur $\pm 0,03$ K betrug.

Es wurde eine hochohmige Heizwicklung verwendet, die direkt an der vollen Netzspannung betrieben wurde (bei einer Leistung von ca. 30 W). Der Heizdraht ($140 \Omega/\text{m}$) war mit einer gut wärmeleitenden Glimmerscheibe gegen das Messinggehäuse elektrisch isoliert. Der Pt-100-Fühler lag nur durch ein dünnes Kupferblech getrennt direkt unter Heizwicklung und Isolierung. Damit wurde eine relativ verzögerungsarme und amplitudenschwache Regelung ermöglicht.

Durch folgende Anordnung wurden die Regelamplituden weiter verringert. Den Vorwiderstand zur Erzeugung der Grundlast

einer Zweipunktregelung bildete ein Teil der Heizwicklung, der bei Vollast kurzgeschlossen wurde. Der Regelfühler befand sich in thermischem Kontakt mit dem stets beheizten Teil der Wicklung, der sich in Stellung Vollast schneller erwärmte als das Gesamtsystem. Dadurch ergab sich der Effekt einer Mitkopplung der Heizungsregelung ähnlich einer "thermischen Rückführung", wie sie sonst mit einem zweiten Thermo- element bei Zweipunktreglern realisiert wird.

Außerdem war der Leistungsunterschied von nur 8 % zwischen beiden Schaltstufen ziemlich gering gewählt und reichte gerade zum Auffangen der üblichen Zimmertemperaturschwankungen aus.

2.6.3. Symmetrischer Gasweg

Wegen der bewußt groß gewählten thermischen Dämpfung zwischen geregelter Heizung und zu thermostatisierendem Zellenblock erhöhte sich die Gefahr des Einwirkens äußerer Temperaturschwankungen auf die Zellen. Besonders die Erwärmung des Meßgasweges durch das Trägergas als Folge von Temperaturprogrammen war als einkanalige Störgröße kritisch. Gegenüber den Verhältnissen im Reaktor mußten die Gastemperaturänderungen im eng benachbarten WLD um nahezu 6 Größenordnungen reduziert werden.

Dazu wurden verschiedene Vorkehrungen getroffen. Meßgasweg und Vergleichsgasweg wurden über ein möglichst langes Stück vor dem Zellenblock parallel geführt (Reduzierung auf "zweikanaligen" Effekt) und außerhalb des Detektors von einer gemeinsamen thermostatisierten Rohrheizung umschlossen.

Im Detektor selbst sorgten zwei je 40 cm lange Rohrschleifen im thermostatisierten Messinggehäuse für einen optimalen Temperaturangleich des Trägergases, das wegen seiner hohen Wärmeleitfähigkeit beste Voraussetzungen dafür bot.

Auch der übrige Gasweg war auf Erzielung größtmöglicher Symmetrie in beiden Brücken Zweigen des WLD ausgelegt.

So wurde nicht, wie vielfach üblich, das Trägergas zunächst durch den Referenzgaskanal des Detektors geleitet und anschließend im Meßgasweg der Apparatur wiederverwendet. Dies hätte zu Druckunterschieden zwischen beiden Kanälen geführt.

Stattdessen floß ein eigener Heliumstrom durch den Referenzkanal mit gleichem Überdruck gegen die Atmosphäre und gleicher Strömungsgeschwindigkeit wie im Meßgaskanal.

Überschlägige Messungen aus früheren Versuchen (54) hatten ergeben, daß eine Basislinienverschiebung von $5 \mu\text{V}$ einer einkanaligen Änderung der Strömungsgeschwindigkeit von nur ca. 1 % entsprach.

Einkanalige ebenso wie zweikanalige Druckänderungen am Detektorausgang wurden sehr empfindlich registriert. $5 \mu\text{V}$ Basislinienunterschied ergaben sich schon bei einkanaliger

Druckänderung von 20 Pa (0,16 Torr) und zweikanalig (Barometerdruck) immerhin schon bei ca. 60 Pa (0,4 Torr).

2.6.4. Elektrische Stabilisierung

Die elektronische Schaltung zur Speisung der WLD-Brücke war während einer vorangegangenen Arbeit (54) erprobt worden und hatte sich bewährt. Sie wurde im wesentlichen übernommen. Die wichtigsten Erkenntnisse aus dieser Entwicklung sollen hier kurz zusammengefaßt werden.

Die Grenze linearen Anzeigeverhaltens des WLD bei großen Partialdrucken ist oft durch die Art der elektrischen Stabilisierungsform bestimmt. Der Idealfall wäre eine Stabilisierung der elektrischen Leistung an jedem der vier Filaments bei sich ändernden Widerständen auf der Meßgasseite. Dies läßt sich in der Praxis nicht verwirklichen.

Im Falle von Pyridin und Wasser konnte nachgewiesen werden (54), daß eine Eichkurve, die unter Stromstabilisierung der elektrischen Brückenspeisung gemessen worden war, nach rechnerischer Korrektur entsprechend einer Leistungsstabilisierung einen idealen linearen Verlauf im untersuchten Partialdruckbereich bis fast 10 % ergeben hätte.

In der gleichen Modellrechnung wurde gezeigt, daß eine Spannungsstabilisierung zu nur halb so großen Abweichungen von

linearer Anzeige geführt hätte (wenn auch mit umgekehrten Vorzeichen).

Also wurde das Konzept der stabilisierten Versorgungsspannung an der Brücke gewählt, das sich außerdem mit höherer Präzision auf einfacherem Wege realisieren ließ.

Vorversuche hatten gezeigt, daß die Stabilität der Speisenspannung besser als 3×10^{-4} unter allen vorkommenden Parameteränderungen sein sollte.

Entsprechend den speziellen Betriebsbedingungen (geringe Lastwechsel, aber Änderungen der Umgebungstemperatur bis zu 10 K) wurde ein besonders temperaturstabiler integrierter Präzisionsspannungsregler vorgesehen, der die geforderten Daten erbrachte.

2.6.5. Brückenabgleich

Besondere Bedeutung wurde der Neuentwicklung einer stabil arbeitenden elektrischen Schaltung zur Einstellung der Basislinie beigemessen.

Abb.15 zeigt schematisch drei Möglichkeiten der Schaltung eines Potentiometers P zum Abgleich der WLD-Brücke, die aus vier temperaturabhängigen Widerständen (Filaments) F1...F4 besteht. Das Galvanometer ist symbolisch für den Schreiber-

ausgang (Meßsignal) eingesetzt.

Schaltung a hat den Vorteil der geringsten Anzahl von Bauelementen. Sie war in früheren Arbeiten (51 - 54) benutzt worden. Nachteilig ist dabei, daß der volle Speisestrom über den Schleifer des Potentiometers fließt und daß je nach Abgriff beide Brückenarme von unterschiedlichen Strömen durchflossen werden. Bei stark aus der Mittellage verstelltem Abgriff machen sich Widerstandsänderungen infolge von Temperaturerhöhung am Potentiometer sehr unterschiedlich in beiden Zweigen bemerkbar.

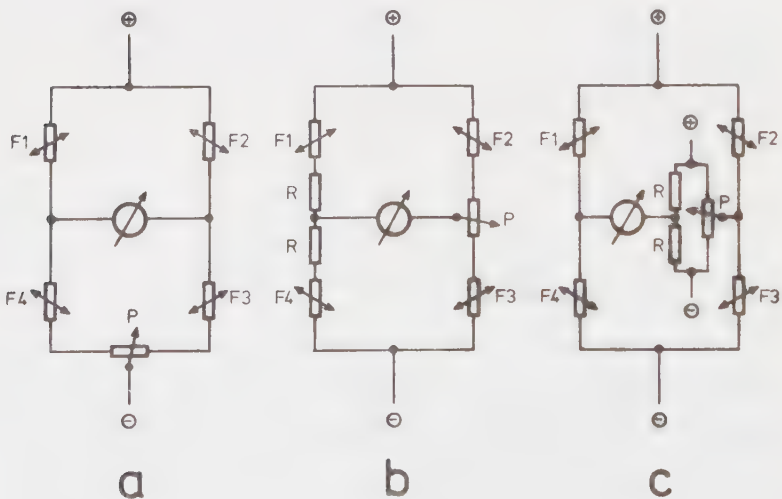


Abb.15: Brückenabgleich bei Wärmeleitzellen

(a) mit minimaler Zahl an Bauteilen, (b) mit gleichem Widerstand in beiden Zweigen, (c) mit Kompensationsspannungsquelle

Schaltung b wurde im Gaschromatographen GC-2 verwendet, aus dem die Filamentbrücke stammte. Die Summe der beiden Zusatzwiderstände R ist gleich dem Potentiometerwiderstand P . Damit herrscht höhere Symmetrie in der Brücke unabhängig vom Abgriff. Über den Schleifer fließt nur der geringe Meßstrom des Schreibers. Unterschiedliche Erwärmungen von Potentiometer einerseits und Zusatzwiderständen andererseits können aber immer noch den Abgleich stören, weil damit die Ströme in beiden Brückenzweigen verschieden verändert werden.

Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit die Schaltung c gewählt. Die Meßbrücke bestand nur noch aus den vier Filaments, die direkt mit der stabilisierten Spannung gespeist wurden. Damit waren die erwähnten Fehlerquellen eliminiert.

Der eigentliche Brückenabgleich erfolgte durch Gegenschalten einer entsprechenden Gleichspannung, die einer zweiten Brückenschaltung mit den Widerständen P und $2R$ und separater Spannungsquelle entnommen wurde.

Diese "Kompensationsbrücke" wurde nur sehr gering durch den Schreibereingang belastet, mußte aber mit einer Spannungs Konstanz im Mikrovolt-Bereich arbeiten bei einem Verstellbereich von mehr als ± 10 mV, d.h. mit einer Genauigkeit von größenordnungsmäßig 10^{-4} .

2.6.6. Versorgungsgerät für Wärmeleitzellen

Es wurde ein für alle Funktionen kombiniertes Gerät gebaut, das außer den erwähnten Schaltungen für die Zellenstromversorgung und den Brückenabgleich noch zwei weitere Einrichtungen enthielt, die den Anschluß eines einfachen Einbereichsschreibers zuließen.

Die beiden Zusatzschaltungen waren erforderlich, weil der anfänglich benutzte Kompensationslinienschreiber Typ Linecomb der Fa. Hartmann u. Braun AG, Frankfurt, einen fest eingestellten Vollausschlag von 1 mV besaß und sein Nullpunkt nicht auf elektrischem Wege justierbar war.

Bei Wärmeleitfähigkeitsdetektoren empfiehlt es sich, die Basislinie nicht an den Nullpunkt der Schreiberskala zu legen, weil diese willkürlich gewählte Bezugslinie auch unterschritten werden kann.

Deshalb wurde in das Versorgungsgerät ein Spannungsteiler zur Abschwächung der Empfindlichkeit und eine davon unabhängig funktionierende Einrichtung zur Einstellung einer konstanten Basislinienanhebung integriert.

Abb.16 zeigt in einem Blockschaltbild die Verknüpfung von Brückenabgleich durch Kompensationsspannung, Empfindlichkeitseinsteller und konstanter Basislinienanhebung.

Die Wirkungsweise ist folgende:

Vor dem Versuch wurde bei reinem Trägergas im Meßkanal die restliche, konstante Spannung an der Filamentbrücke zwischen

den Punkten (A) und (B) durch eine gleich große, entgegengesetzte Spannung zwischen den Punkten (B) und (D), einstellbar durch ein Potentiometer P2, kompensiert. Dies ließ sich am Schreiber, der an den Punkten (C) und (E) angeschlossen war, feststellen, indem der Schalter S4 an den Punkt (D) gelegt und maximale Empfindlichkeit eingestellt wurde ($C \approx A$).

Während der Messung setzte sich die Spannung am Schreiber aus zwei voneinander unabhängigen Beträgen zusammen:

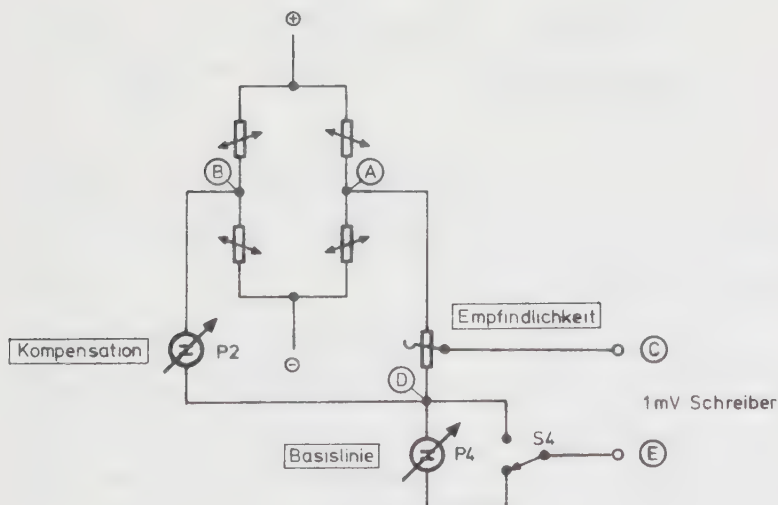


Abb.16: Gesamtschaltung Schreiber Ausgang

(A-B) unkompenzierte Signalspannung, (A-D) kompensierte Signalspannung, (C-D) geteilte kompensierte Signalspannung, (C-E) geteilte kompensierte Signalspannung mit Basislinienanhebung

dem zwischen ③ und ④ liegenden, geteilten Meßsignal (also der Änderung der Brückenspannung infolge Substanzbeimischung zum Trägergas) und der konstanten, zuvor am Potentiometer P4 eingestellten Spannung zwischen ④ und ⑤ (Schalter S4 wie in Abb.16 gezeigt) zur Basislinienanhebung.

Abb.17 zeigt den kompletten Schaltplan des Versorgungsgerätes. Die obere Hälfte enthält im wesentlichen die Zellenstromversorgung, die untere die genannten Zusatzschaltungen mit den gleichen Bezeichnungen wie in Abb.16.

Die beiden unabhängigen Gleichspannungsquellen waren durch Strombegrenzungsschaltungen von ca. 400 mA bzw. ca. 30 mA dauerkurzschlußfest.

Die Wärmeleitzellen wurden mit etwa 350 mA bei 4,4 V betrieben. Beide Werte konnten wahlweise über ein eingebautes Meßinstrument kontrolliert werden.

In der Praxis wurde die stabilisierte Spannung exakt reproduzierbar an einem dreigängigen Potentiometer mit Präzisionskala eingestellt und verriegelt. Der Zellenstrom wurde außerdem über ein extern angeschlossenes Präzisions-Amperemeter (Klasse 0,5) überwacht.

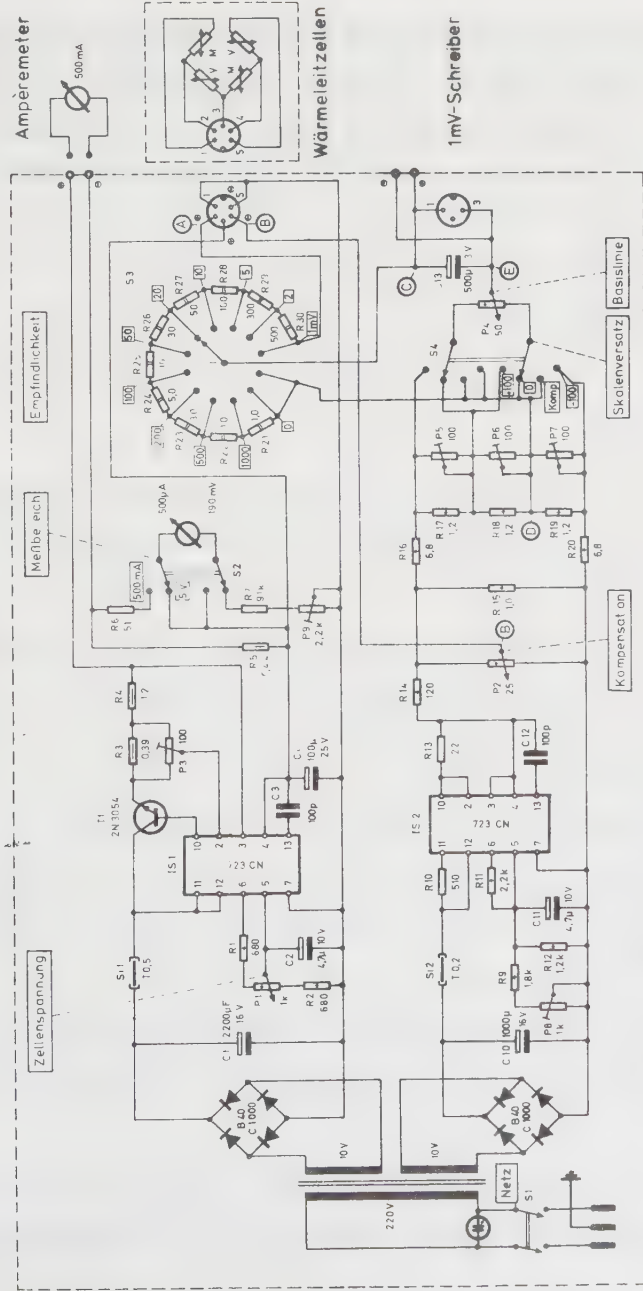
Die negative Versorgungsleitung war im Detektor aufgetrennt, damit am Eingangsstecker jedes Filament einzeln elektrisch überprüft werden konnte.

Ein gemeinsames Kabel für Stromversorgung und Meßsignal verband das Versorgungsgerät mit den Wärmeleitzellen. Verschraub-

Abb. 17

Versorgungsgerät für die Wärmeleitzellen

Stromlaufplan



Helipot 0.5% 1% 2W 1/4W

26.673 Schubart

bare Miniatur-Steckverbindungen in Studioqualität (Amphenol-Tuchel) wurden verwendet, denn die Übergangswiderstände in der Versorgungsleitung durften kurzfristig nicht mehr als um $1\text{ m}\Omega$ schwanken und die Thermospannungen in der Meßleitung mußten in der Größenordnung von $1\text{ }\mu\text{V}$ bleiben, d.h. die Temperaturunterschiede an den Lötstellen mußten noch weit unterhalb $1/10\text{ K}$ liegen.

Diese Genauigkeitsanforderungen galten ebenso für die Zusatzschaltungen.

Die in Abb.16 gezeigten beiden Gleichspannungen für Kompensation und Basislinie wurden gemeinsam aus einem besonders temperaturstabilen integrierten Spannungsregler abgeleitet.

Der Schalter S4 besaß außer den beiden in Abb.16 gezeigten Funktionen ("Kompensation" für Brückenabgleich und "0" für Basislinieneinstellung zwischen 0 und 1 mV) noch zwei weitere (" $+100\%$ ", " -100% "), die bei Meßbereichsüberschreitung einen Kurvenversatz um eine volle Schreibpapierbreite in positiver oder negativer Richtung (d.h. um $\pm 1\text{ mV}$) zuließen, so daß mit gleicher Meßempfindlichkeit weiterhin registriert werden konnte.

Die Trimmer P5...P7 dienten zur genauen Angleichung des "Skalenversatzes" an den Vollausschlag des nachgeschalteten Schreibers.

Bei den Thermodesorptionsversuchen mit Olefinen reichte die maximale Schreiberempfindlichkeit von 1 mV Vollausschlag

nicht aus. Zur Vorverstärkung wurde der bereits in Abb.8 gezeigte Meßverstärker zwischen Versorgungsgerät und Schreiber geschaltet. Damit konnte i.a. eine Empfindlichkeit bis 0,2 mV Vollausschlag ausgenutzt werden.

2.7. Gaswegsystem

Das bereits in Abb.1 gezeigte Schema des Gasweges diene als stark vereinfachtes Modell zur Erklärung des Prinzips des Versuchsablaufes und zur Aufzählung der daran beteiligten Einrichtungen.

Das tatsächlich verwendete vollständige Gaswegsystem ist in Abb.18 dargestellt. Aus welchen Gründen die aufwendigere Auslegung gewählt wurde, soll zunächst in einigen Vorbemerkungen erläutert werden.

Erstens sollte die Adsorption im Reaktor nach Art der Frontalanalyse erfolgen.

Zweitens mußten Strömungsgeschwindigkeit und Gasdruck im Reaktor und besonders im Detektor (siehe Abschnitt 2.6.) unter allen vorkommenden Bedingungen außerordentlich konstant gehalten werden.

Um gut definierte Adsorptivfronten in den Reaktor geben zu können, wurde eine direkte Umschaltmöglichkeit über einen Kreuzhahn vom reinen Trägergasstrom auf einen anderen, permanent mit Adsorptiv beladenen Heliumstrom vorgesehen. Es war also hinter dem Kreuzhahn ein weiterer, nicht durch den Reaktor führender sog. Ersatzgasweg vorhanden, in den vor Adsorption ein stationär eingeregelter Gasgemisch aus Trägergas und Adsorptiv mit gleicher Strömungsrate floß.

Die Strömungs- und Druckkonstanz auch unmittelbar nach Vertauschen der beiden Gasströme durch den Kreuzhahn wurde da-

durch gewährleistet, daß der Ersatzgasweg den gleichen Strömungswiderstand wie der durch den Reaktor und WLD führenden Weg besaß.

Um kurzfristig auch ein zweites Adsorptiv eingeben zu können, wurde noch ein zweiter Ersatzgasweg vorgesehen.

Schließlich gab es einen vierten Trägergasstrom für die unabhängige Versorgung der Vergleichszellen des WLD aus den in Abschnitt 2.6. beschriebenen Gründen.

Jeder der beiden sog. Adsorptivströme konnte wahlweise ein gasförmiges Adsorptiv wie CO_2 , C_2H_4 , C_3H_6 oder D_2 oder ein verdampfbares flüssiges Adsorptiv wie Pyridin oder Wasser enthalten.

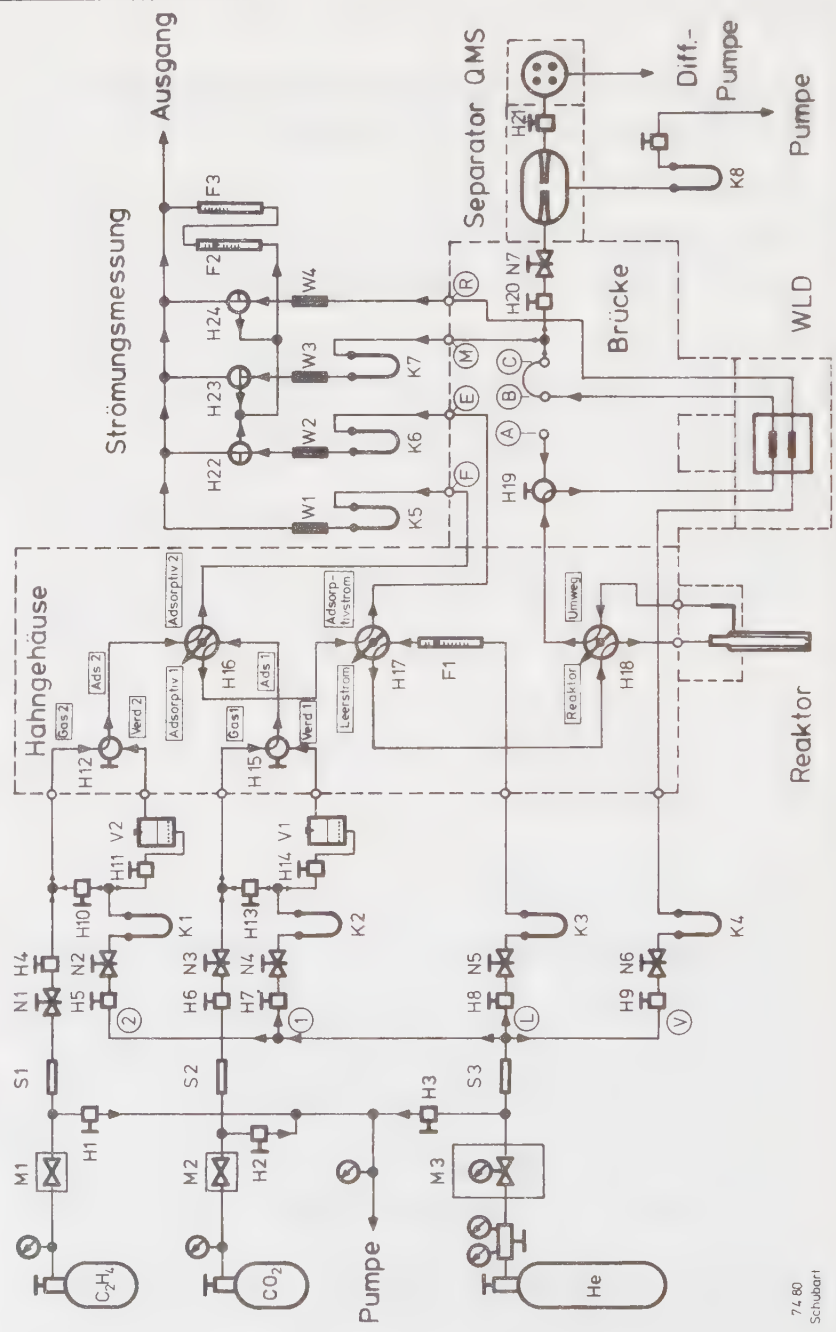
2.7.1. Probengebersystem

Nachfolgend soll die Funktionsweise des Hahnsystems nach Abb. 18 erläutert werden. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die in parallelen Gaswegen enthaltenen Einrichtungen gleicher Funktion auf gleicher Höhe eingezeichnet.

Jeder Gasstrom, ob Trägergas oder Adsorptiv, besaß hinter der Vorratsflasche mit Manometer einen Manostaten (M1 - M3) und ein Rohr mit Sorptionsmittel zur Gasreinigung (S1 - S3). Für das Adsorptiv CO_2 war Molekularsieb $3\text{\AA}$ zur Entfernung

Abb. 18

Vollständiger Gasweg



von H_2O vorgesehen, bei den übrigen Gasen Natronasbest zur Aufnahme von CO_2 und H_2O .

Jede Sorptionsfalle konnte in situ durch Evakuieren und Erhitzen regeneriert werden. Dazu wurde der Gasweg an der Vorratsflasche und am Sorptionsrohrausgang durch Hähne abgeschlossen und der über ein T-Stück am Rohreingang angeschlossene zugehörige Hahn (H1...H3) zu einer Drehschieberpumpe geöffnet.

Der Heliumweg wurde, wie bereits beschrieben, in vier Leitungen verzweigt, beginnend bei ②, ①, ① und ⑤. Diese Bezeichnungen stehen für Adsorptivstrom 2 und 1 sowie für Leerstrom und Vergleichsstrom für den WLD.

In jedem Gasstrom folgte darauf eine Reihenschaltung von Absperrhahn (H4...H9) und Nadelventil (N1...N6), letzteres zur Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit und ersteres zur Schonung des empfindlichen Nadelventils, falls der betreffende Strom ganz abgeschaltet werden sollte.

In den vier Heliumwegen lagen außerdem zur weiteren Gasreinigung, insbesondere von Wasserspuren, Kühlfallen (K1...K4), die in flüssige Luft tauchten.

Bei den meisten Adsorptiven konnte dieses Reinigungsverfahren dagegen nicht angewendet werden. Das fiel jedoch nicht ins Gewicht, weil erstens der Anteil der restlichen, nicht im Sorptionsrohr zurückgebliebene Verunreinigungen entsprechend dem Mischungsverhältnis mit dem Trägergas um mehrere Größenordnungen reduziert wurde

und weil zweitens die Adsorptionsdauer sehr klein war gegen die Zeit, in der das Adsorbens während des übrigen Versuchsablaufes vom Leerstrom umspült war.

Die beiden Möglichkeiten der Beimischung einer flüssigen oder einer gasförmigen Substanz zum Trägergas sollen am Beispiel des Adsorptivstromes 2 erläutert werden.

Zur Dosierung flüssiger Adsorptive floß Heliumstrom 2 durch den Frittenverdampfer V2. Dazu wurden H4 und H10 geschlossen, H11 geöffnet und H12 entsprechend auf "Verd. 2" gestellt. Pyridin wurde über Molekularsieb $3\text{\AA}$ im Verdampfer getrocknet.

Der Adsorptivpartialdruck konnte nach Untersuchungen von KNO-ZINGER (68) und SPANNHEIMER (52) dem Dampfdruck der Flüssigkeit gleichgesetzt werden. Die Temperatur des Verdampfers ließ sich durch Wasserkühlung reduzieren.

Alle anschließenden Wege bis zum Massenspektrometer waren zur Vermeidung von Kondensation flüssiger Adsorptive und zur Reduzierung der Adsorptionskapazität der Rohrwände beheizt. Jeder der in Abb.18 mit gestrichelten Linien umrandeten Bezirke ("Hahngehäuse", "Brücke", "WLD" usw.) war mit einer eigenen thermostatisierten Heizung ausgestattet.

Zur Dosierung gasförmiger Adsorptive wurde der Verdampfer mit den Hähnen H11 und H12 in der dargestellten Position "Gas 2" abgeschlossen. Im T-Stück hinter den geöffneten Hähnen H4 und H10 bildete sich das Gasgemisch.

Die Kreuzhähne H16 und H17 dienten zur Wahl des durch den

Reaktor fließenden Gasstromes. Mit H18 konnte schließlich auch der Reaktor vom Gasweg abgetrennt werden, so daß mit dem Massenspektrometer direkt eine Vorkontrolle der Adsorptivströme vorgenommen werden konnte (Stellung "Umweg").

Anstelle der bisher beschriebenen Apparatur konnte bei Eingang A (in der "Brücke") ein fremder Gaschromatograph über Hahn 19 angeschlossen werden. Das Massenspektrometer wurde nämlich gelegentlich auch im Rahmen eines anderen Forschungsvorhabens benötigt (69). Sollte der WLD nicht mitbenutzt werden, wurde der GC nach Entfernen der Verbindung B-C direkt am Eingang C angeschlossen.

Im nachfolgenden Splitter, bestehend aus T-Stück und Nadelventil N7, wurde ein kleinerer Teil des Meßgasstromes in den Separator zum Massenspektrometer abgeteilt. Der Überschuß gelangte zum Ausgang M. Am Ausgang R traten der Referenzgasstrom des WLD und an den Ausgängen E und F die beiden Ersatzgasströme aus.

Bei Bedarf wurden die drei Kühlfallen K5 - K7 in flüssige Luft getaucht, um den nachfolgenden Gasweg, der PVC-Schläuche enthielt, vor löslichen Dämpfen, insbesondere Pyridin, zu bewahren.

Die vier Strömungswiderstände W1 - W4 dienten zur Angleichung des Überdruckes in den Gaswegen. Ihre Notwendigkeit wird weiter unten besprochen.

Die Strömungsgeschwindigkeiten konnten auf zwei Arten gemessen werden, und zwar erstens mit einem Schwebekörper-Durch-

flußmesser F2 (Fa. Rota, Oeflingen) in ständiger Sichtkontrolle und zweitens mit einem Seifenfilmströmungsmesser F3, der auch zur Eichung von F2 diente.

Mit den Hähnen H22 bis H24 wurde der zu messende Strom gewählt.

Im Leerstrom befand sich ein weiterer Durchflußmesser F1 mit Schwebekörper (Typ F150 der Fa. Porter, USA).

2.7.2. Stabilisierung der Gasdosierung

Um Beimischungen von Adsorptivgasen zum Trägergas in der Größenordnung von 10...1000 ppm stabil zu halten, mußten besondere Vorkehrungen getroffen werden, um die in der Apparatur herrschenden Druckverhältnisse nach Hahnumschaltungen zu erhalten.

Die Stabilisierung der Strömungsgeschwindigkeit erfolgte wie üblich indirekt durch Erzeugung eines konstanten Überdruckes und größeren Druckabfalls an einem Nadelventil.

Der Überdruck gegen den am Ausgang des Gasweges herrschenden Atmosphärendruck wurde im Falle der Heliumströme durch Hintereinanderschalten von zwei Manostaten stabilisiert. Er betrug hinter dem üblichen Druckminderer (Fa. Ritter, München) an der Hochdruckflasche ca. 3 atü und hinter dem einstellba-

ren Druckregler⁺) (M3 in Abb.18) 1,5 atü.

Die He-Strömungsgeschwindigkeit ergab sich also aus diesem Überdruck und dem gesamten Strömungswiderstand des nachfolgenden Weges, wovon auf das Nadelventil ca. 98 % entfielen. Der restliche Anteil des Strömungswiderstandes (einschließlich gefülltem Reaktor) blieb bis auf 1/10 seines Wertes gleich, so daß mit einer Konstanz von typisch 2 % für den Strömungswiderstand gerechnet werden konnte.

Diese hohe Konstanz war vor allem bei Thermodesorptionsversuchen erforderlich, wenn die maximale Empfindlichkeit des WLD ausgenutzt werden sollte.

Mit den recht kleinen Strömungswiderständen W3 und W4, bestehend aus kurzen Glaskapillaren, wurde auf Druckgleichheit in beiden WLD-Kanälen abgeglichen.

Die Dosierung der gasförmigen Adsorptive machte anfangs wegen der dazu erforderlichen kleinen Strömungsgeschwindigkeiten Schwierigkeiten, weil die zunächst benutzten üblichen Druckminderer gleichen Typs wie bei den Heliumströmen stets in Regelschwingungen gerieten. Auch die üblichen Nadelventile erwiesen sich als nicht fein genug einstellbar.

Beide strömungsbestimmenden Bauteile wurden daher ersetzt. Als Manostaten kamen fest eingestellte Regler vom Typ Minican 01 - 077 (Fa. Linde, Unterschleißheim) und als Nadelventile solche vom Typ Fine Metering Valve, S-Series, der Fa. Nupro, USA, zum Einsatz.

⁺)Typ T 3009/V der Fa. ČSAV Výchovné (ČSSR)

Die Nadelventile waren mit Nadeln von nur 1° Steigung bestückt. Eines der beiden (N3) war eine Edelstahlausführung mit keramikgefüllter TFE-Stopfbuchse und integriertem T-Stück. Die Strömungsrate betrug bei einer Öffnung um eine Umdrehung typisch $30 \mu\text{l}/\text{min}$ bei 1 bar Druckabfall.

Die Druckminderer reduzierten den in den Vorratsflächen herrschenden Gasdruck auf ca. 50 mbar über Atmosphärendruck.

Der hinter dem Nadelventil herrschende Überdruck in der Apparatur betrug aber selbst schon 37 mbar.

Damit wurde der Druckabfall am Nadelventil selbst noch einmal auf den vierten Teil, also auf 13 mbar, reduziert. Deshalb konnten Strömungsgeschwindigkeiten von erheblich weniger als $1 \mu\text{l}/\text{min}$ eingestellt werden.

In der Praxis konnte so die Adsorptivbeimischung bis auf Werte von 10 ppm im Trägergas reduziert und konstant gehalten werden.

Wegen des geringen Überdruckes am Nadelventil (N1, N3) mußte aber der Strömungswiderstand der beiden Ersatzgaswege recht genau an denjenigen des Weges durch den adsorbensgefüllten Reaktor und den WLD einschließlich der übrigen Rohrleitungen angepaßt werden, damit bei Umschaltung zwischen Leer- und Adsorptivstrom stabile Verhältnisse bezüglich des Druckabfalles am Nadelventil und damit der Substanzbeimischung erhalten blieben.

Dazu dienten die Strömungswiderstände W1 und W2.

Nur so war es möglich, bei Frontalanalyse von konstantem Adsorptivdruck am Reaktoreingang auszugehen und eine Sättigung des Adsorbens aus dem Verlauf des Chromatogramms abzuleiten.

Der zusätzliche Widerstand W_3 im Meßgasweg diente dazu, die Einflüsse des sich ändernden Strömungswiderstandes des Adsorbens beim Ausheizvorgang etwa auf die Hälfte zu verringern.

2.7.3. GC-MS-Interface

Die Verbindung zwischen dem bei Atmosphärendruck arbeitenden gaschromatographischen Teil der Apparatur und dem unter Hochvakuum stehenden Massenspektrometer bildete das sog. GC-MS-Interface. Es bestand aus dem bereits besprochenen Splitter und dem Separator. Mit dieser Anordnung konnte die aus dem Reaktor ausströmende Gaszusammensetzung kontinuierlich massenspektroskopisch überwacht werden.

Der Separator erfüllte zwei Aufgaben. Erstens diente er zur Druckreduzierung und zweitens zur Anreicherung der zu messenden Substanzen in der Mischung mit dem Trägergas.

Ein Düsenseparator nach GOHLKE (70), wie er hier Verwendung fand, besteht aus zwei sich gegenüberstehenden Düsen in einer evakuierten Kammer. Durch die eine Düse strömte das aus dem Splitter stammende Gas mit 12 - 15 ml/min in die Kammer,

an die eine Vorvakuumpumpe (Saugleistung ca 50 l/min) angeschlossen war und in der ein Druck von weniger als 1 Torr (< 100 Pa) herrschte.

Ein Teil dieses Stromes wurde von der dicht gegenüberliegenden Düse über ein Kapillarrohr ins Hochvakuum des Massenspektrometers abgesaugt bei einem Betriebsdruck von ca. 10^{-6} Torr (ca. 10^{-4} Pa).

Wegen ihrer bedeutend höheren Molekulargeschwindigkeit traten die He-Atome des Trägergases in stärkerem Maße infolge Diffusion aus dem Düsenstrahl als die zu untersuchenden Molekulararten.

Eine wachsende Anreicherung bei steigender Masse kompensierte in gewissem Maße die Eigenschaft des Massenspektrometers, mit zunehmender Molekülmasse an Nachweisempfindlichkeit einzubüßen. Der Hersteller gab in der Bedienungsanleitung eine überschlägige Eichkurve für das Anreicherungsvermögen des Separators an. Als Eichgase wurden Neon, Argon, Freon 14 und Xenon verwendet.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle aus der im Datenblatt veröffentlichten Kurve entnommen:

Tab. 1. Substanzanreicherung gegenüber He im Separator

Masse (amu)	Anreicherungsfaktor
20	4,5
40	5,8
86	12
129	15,3

Der Separator aus Pyrex-Glas und die Verbindung zum UHV-Teil gehörten zum Lieferumfang des Massenspektrometers. Als Ventil am Separatoreingang wurde das gleiche Nadelventil (Whitey 22 RS 2) (N7 in Abb.18) verwendet, wie es von der Fa. Finnigan in dem üblicherweise zu dieser Apparatur angebotenen Gaschromatographen vorgesehen war.

Zusätzlich wurden zwei Absperrhähne H20 und H21 (Whitey ORS 2) vor und hinter dem Separator eingebaut.

Dadurch konnte das Massenspektrometer gegen den Separator abgeschlossen und die Separatorpumpe während der Zeiten außerhalb der eigentlichen Messungen oder bei Anfall aggressiver Gase abgeschaltet werden, was wegen des relativ hohen Gasdurchsatzes sich positiv auf die Lebensdauer der Pumpe auswirkte.

Durch den nachträglichen Einbau der in flüssige Luft tauchenden Kühlfalle K8 verringerte sich der vom Pumpenöl stammende Untergrund im Massenspektrum, und das Öl brauchte nur noch selten gewechselt zu werden.

2.8. Massenspektrometer

Das Quadrupolmassenspektrometer Typ "Series 3000 GC Peak Identifier" wurde von der Fa. Finnigan, USA, geliefert.

Dazu gehörte das eigentliche Spektrometer mit Elektronenstoß-Ionenquelle, Quadropol-Massenfilter und off-axis-Multiplier einschließlich der zugehörigen Elektronikmodule und die UHV-Kammer mit Diffusionspumpstand und Vakuumkontroll-einheit zur automatischen Abschaltung der Spektrometerelektronik bei zu hohem Druck (über 10^{-4} Torr).

Ergänzt wurde diese Grundausrüstung durch mehrere Komponenten desselben Herstellers.

Einerseits konnten die Massenspektren mit Hilfe eines UV-Licht-Galvanometerschreibers (Light Beam Oscillograph, Modell 1015-05 B) auf Spezialpapier registriert werden. Drei parallele Aufzeichnungen mit einem Empfindlichkeitsverhältnis von 1 : 10 : 100 ergaben eine hohe Ablesegenauigkeit auch für kleine Konzentrationen. Die Registrierzeit für das komplette Spektrum ließ sich bis auf 1 sec verkürzen.

Andererseits konnte der zeitliche Konzentrationsverlauf von vier verschiedenen Massen simultan überwacht werden ähnlich einem Satz von vier Chromatogrammen und von einem handelsüblichen Mehrkanal-Schreiber (Fa. Rikadenki, Japan, 6-Kanal-Multi-Pen Recorder) aufgezeichnet werden.

Diese Arbeitsweise wurde durch ein zusätzliches Steuergerät zur Quadrupolelektronik ermöglicht, welches im Zeitmulti-

plexbetrieb das Massenfilter auf vier vorwählbare Massen (bzw. e/m - Werte) einstellte und die Meßwerte an parallelen Ausgängen zur Verfügung stellte. Die Taktzeit pro Kanal ließ sich im ganzen Dekaden zwischen 1 und 100 msec wählen.

Dieses Gerät, PROMIM genannt (Programmable Multi Ion Monitor), ließ auch eine unterschiedliche Wahl der Empfindlichkeit bis $1 : 10^4$ in den verschiedenen Massenkkanälen zu. Dies war neben der stabileren Funktionsweise der wesentliche Vorteil gegenüber einem anfangs benutzten ähnlichen Steuergerät Typ Peak Selektor.

Das gelegentliche sekundenschnelle Schreiben von Massenspektren beeinträchtigte die Aufzeichnung der massenspezifischen Chromatogramme der sich über mindestens eine halbe Stunde erstreckenden Desorptionsversuche oder anderer gaschromatographischer Vorgänge praktisch nicht.

Um einen möglichst raschen Wechsel der Ansteuerung der Quadrupolelektronik vom externen Multiplexgerät (Chromatogramme) auf den internen Sweep-Generator (Spektren) und umgekehrt zu ermöglichen, wurde nachträglich der betreffende Schalter durch ein vom PROMIM gesteuertes Relais ersetzt.

3. SUBSTANZEN UND KALIBRIERUNGEN

3.1. Substanzen

3.1.1. Aluminiumoxid

Aluminiumisopropylat (Fa. Fluka, Schweiz) wurde in wässriger Lösung durch langsames Eintragen bei ständigem Rühren und nachfolgendem Waschen bei Raumtemperatur hydrolysiert. Das abfiltrierte Aluminiumhydroxid (Bayerit) wurde bei 370 K über Nacht getrocknet. Durch Eintragen in einen auf 970 K vorgeheizten Simon-Müller-Ofen wurde das Hydroxid rasch erwärmt und bei dieser Temperatur an Luft ca. 16 h unter Wasserverlust in das Oxid überführt. Durch rasches Aufheizen sollte das Entstehen von Boehmit mit nachfolgender Bildung von γ -Al₂O₃ verhindert werden (33).

Die Ausheiztemperatur war so gewählt worden, daß sie einerseits noch sicher unterhalb des Umwandlungspunktes (1100 K) in die θ -Phase lag (33,34) und daß andererseits eine möglichst vollständige Dehydroxylierung und Oxidation der Isopropylatreste durch Luftsauerstoff stattfinden konnte. Unter diesen Umständen entstand die η -Phase (33,71).

Nach Abkühlung rehydroxylierte sich die Oxidoberfläche unter Adsorption von Wasser aus der Atmosphäre.

Das mikrokristalline Oxidpulver mit Primärteilchendimensionen von größenordnungsmäßig 10^{-6} cm (72) wurde bei 100 kp/cm² verpreßt und in einer Siebfraktion von 0,4-0,5 mm verwendet.

Die BET-Oberfläche lag nach verschiedenen Messungen im Mittel bei $150 \text{ m}^2/\text{g} \pm 20\%$ (73).

3.1.2. Industriegase

Das Trärgas und die gasförmigen Adsorptive wurden mit einer Ausnahme von der Fa. Linde, Werksgruppe Technische Gase, Unterschleißheim und Höllriegelskreuth bei München, bezogen. Kohlendioxid stammte a) anfangs von der Fa. Agefko, Auslieferungslager München, und b) später ebenfalls von Linde.

Folgende Tabelle gibt Aufschluß über Reinheitsgrad und wichtigste Fremdanteile laut Herstellerangabe.

Tab. 2. Reinheit gasförmiger Substanzen

Gas		Reinheit Vol%	max. Fremdanteil ppm (Volumen)				sonst.
			N ₂	O ₂	H ₂ O	C _n H _m	
He	4.5	99,995	10	10	10	1	Ne 10 (Ar)
CO ₂ ^a	4.5	99,995	— 35 —				
CO ₂ ^b	4.5	99,995	40	8			2
C ₂ H ₄	2.8	99,8	100	20		1500	
C ₃ H ₆	2.8	99,8				C ₃ H ₈ < 500	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆
D ₂	2.7	99,7					Rest = H ₂

^a Fa. Linde

^b Fa. Agefko

Kohlendioxid (Linde) und Äthylen wurden in Minican-Druckgasen (1 l bei 12 bar) geliefert, die übrigen Gase in handelsüblichen Stahlflaschen.

3.1.3. Pyridin

Das einzige flüssige Adsorptiv war Pyridin (Fa. Merck, Darmstadt) mit einem Reinheitsgrad von 99,6%, das über Molekularsieb 3 Å einen Restwassergehalt von 50 ppm enthielt.

3.2. Kalibrierung

3.2.1. Kompensationsschreiber

Der 6-Kanal-Schreiber für die Registrierung der TPD-Chromatogramme (vgl. Kap. 2.8) besaß pro Kanal eine separate Justiermöglichkeit für den Verstärkungsfaktor, mit der sich die in Stufen wählbare Empfindlichkeit (1 mV - 500 V Vollausschlag Gleichspannung) an die auf dem Schreiberpapier aufgedruckte Teilung exakt anpassen ließ.

Diese Anpassung wurde mit Hilfe von Präzisionsspannungsquellen des Typs KSP der Fa. Metrawatt, Nürnberg, vorgenommen. Damit konnten Spannungen in Stufen von 1,5 mV bis insgesamt 18 mV bei einem Fehler von weniger als 0,2% erzeugt werden.

Nach Einjustierung des Verstärkungsfaktors wurde damit auch die Linearität der Anzeige im 20 mV-Bereich geprüft. In allen Kanälen lagen die Linearitätsfehler unterhalb $\pm 0,2\%$ und damit in der Größenordnung der aufgezeichneten Strichbreite.

Der Fehler bei Bereichsumschaltung betrug im ungünstigsten Fall $\pm 0,5\%$.

Der Verstärkungsfaktor des gelegentlich vorgeschalteten Gleichspannungsmeßverstärkers war auf $\pm 0,2\%$ genau an den Faktor 100 angepaßt (vgl. Kap. 2.3.2.).

3.2.2. Thermoelemente

Mit dem derart kalibrierten Schreiber wurde die Thermospannung des Thermoelementes 1 für die Reaktortemperatur geprüft. Um den sehr dünnen Edelstahlmantel nicht zu gefährden, wurden dazu keine Metallschmelzen verwendet, sondern eine große Zahl von Vergleichsmessungen zu einem Beckmann-Thermometer mit $2/100^{\circ}\text{C}$ -Teilung in einem gut durchmischten Wasserbad ausgeführt. Zuvor waren in einem gerührten Eisbad der Nullpunkt vom Vergleichsthermometer und die elektronische Vergleichsstellenkorrektur des Thermoelementes überprüft worden.

Abb. 19 zeigt die außerordentlich gute Linearität zwischen der mit dem Beckmann-Thermometer gemessenen Temperatur und dem Schreiberausschlag.

Die daraus ermittelte Kalibrierungskonstante von

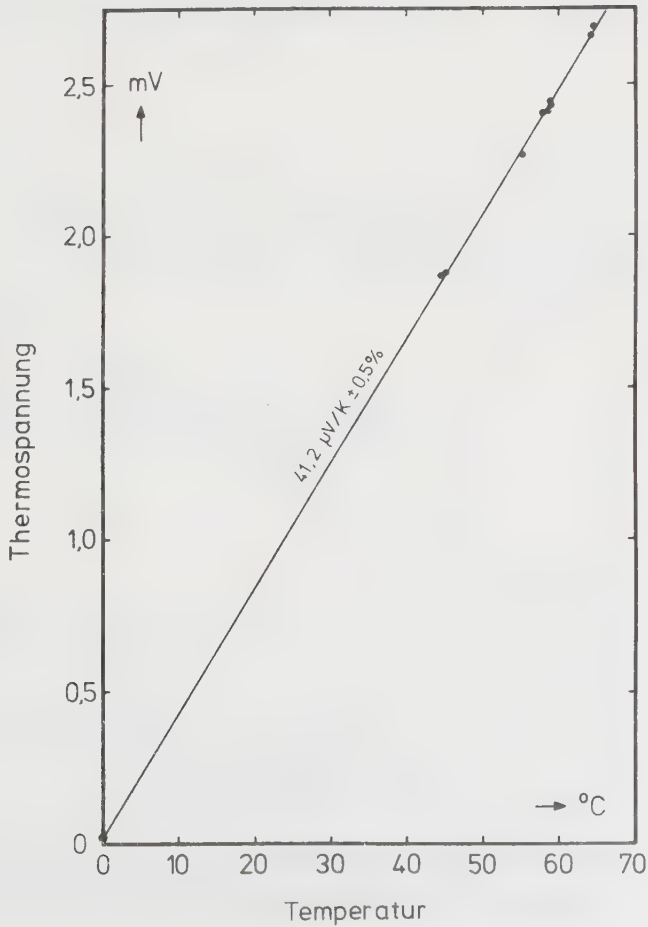
$$(41,2 \pm 0,2) \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$$

stimmte innerhalb ihrer Fehlerangabe von $\pm 0,5\%$ mit dem nach DIN 43 710 geltenden Wert für NiCr-Ni-Thermoelemente überein.

Ein Vergleich beider im Reaktor befindlichen Miniatur-Mantelthermoelemente bei hohen Temperaturen (940 K) durch rasches Verschieben der Meßstelle 1 in die Position der Meßstelle 2 (vgl. Abb. 2) erbrachte keine mit dem Schreiber feststellbaren Unterschiede.

Angaben über die Genauigkeit der Einhaltung der Bezugswerte der Thermospannungen und deren Langzeitkonstanz sind in Kap. 2.3.2., 2.3.3. und 2.3.5. enthalten. Danach wurde der Nullpunkt der Celsius-Skala des Thermoelementes 1 für die Reaktortemperatur auf $\pm 0,2$ K eingehalten.

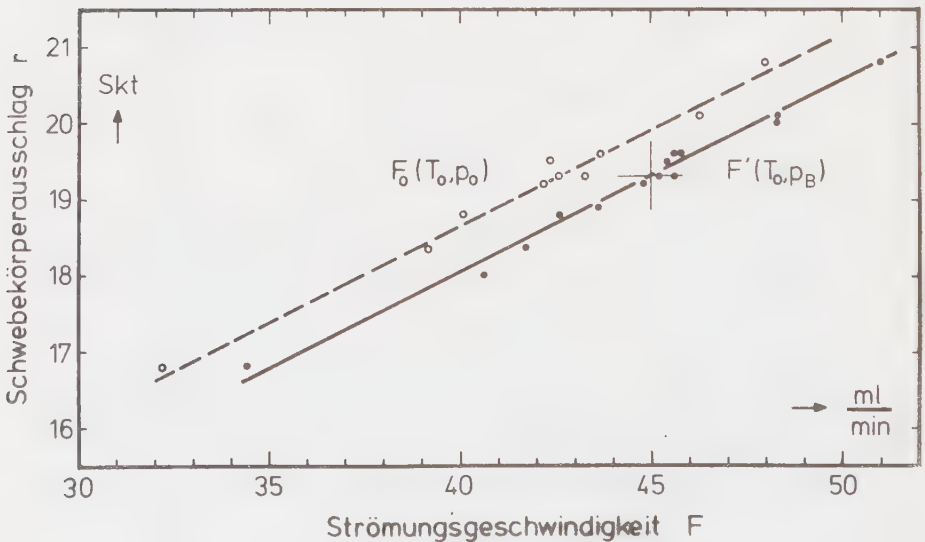
Abb. 19 Kalibrierung Thermoelement 1



3.2.3. Strömungsmesser

Der Schwebekörperströmungsmesser aus Ausgang der Apparatur (F2 in Abb. 18) wurde mit Hilfe eines Seifenfilmströmungsmessers kalibriert. Die bei den jeweils herrschenden Raumtemperaturen und Barometerdrucken gemessenen Durchflüßmengen waren noch auf Standardbedingungen zu beziehen. Diese korrigierte Größe geht bekanntlich in den vertikalen Maßstabsfaktor bei der Bestimmung der desorbierten Menge aus der Peakfläche ein.

Abb.20 Kalibrierung des Strömungsmessers



F' = Strömungsgeschwindigkeit bei Barometerdruck, F_0 = Strömungsgeschwindigkeit bei 1,013 bar (760 Torr)

Abb. 20 zeigt zwei lineare Korrelationen zwischen der Strömungsgeschwindigkeit F' , die bereits auf Normaltemperatur $T_0 = 273 \text{ K}$ bezogen ist (ausgezogene Gerade), bzw. der Strömungsgeschwindigkeit F_0 , die zusätzlich auf Normaldruck $p_0 = 760 \text{ Torr (1013 mbar)}$ umgerechnet ist (gestrichelte Gerade), und dem abgelesenen Ausschlag $r(\text{Sk})$ des Schwebekörpers. Die nicht druckkorrigierte Größe F' kann im Bereich von 40 ... 50 ml/min mit einem Fehler von typisch 1% durch folgende lineare Funktion beschrieben werden:

$$F' = 4,0 \frac{\text{ml}}{\text{min} \cdot \text{Sk}} \cdot r - 32,2 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$$

Der hohe inhomogene Anteil zeigt, daß diese Näherung nur auf den angegebenen Bereich beschränkt werden sollte. Die auf Normalbedingungen bezogene Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich in einfacher Weise aus der beim Barometerdruck p_B gemessenen:

$$F_0 = \frac{p_B}{p_0} F'$$

3.2.4. Wärmeleitfähigkeitsdetektor

3.2.4.1. Betriebsdaten

Die Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches ist bei Atmosphärendruck nur sehr gering druckabhängig (74). Das elektrische Signal des WLD entspricht daher näherungsweise dem Partialdruck-

verhältnis von Substanz- und Trägergas, also einem Konzentrationsverhältnis. Bei den üblicherweise vorkommenden Substanzmengen konnte der Druck des Trägergases praktisch mit der Summe beider Partialdrucke gleichgesetzt werden.

Im vorliegenden Fall wurde der am Ausgang des Gasweges herrschende Barometerdruck der Einfachheit halber als Gesamtdruck angesetzt. Alle Detektorsignale wurden auf den Standardgesamtdruck von 0,96 bar (720 Torr) bezogen, weil dieser in etwa einen Mittelwert der tatsächlich vorkommenden Versuchsbedingungen darstellte.

Die Trägergasströmungsgeschwindigkeit wurde auf 45 ml/min, bezogen auf 273 K und 0,96 bar (im Meßgas- wie im Vergleichsgasweg) festgelegt.

Die Filaments wurden mit einem Strom von 350 mA bei Spannungsstabilisierung gespeist. Dies war der vom Hersteller empfohlene Maximalwert bei Verwendung von Helium als Trägergas. Die Heizung des Zellenblockes wurde im Mittel auf 388 K eingestellt.

Aus früheren Messungen (54) war bekannt, daß die Temperatur der Filaments unter 720 K liegen mußte. Dies war aus der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Filamentwiderstände bei Änderung der Detektortemperatur abgeschätzt worden.

3.2.4.2. Kalibrierung

Eine getrennte Messung der relativ kleinen Strömungsrate des zugemischten Adsorptivgasstromes mit Hilfe des Seifenfilmströmungsmessers erwies sich als unmöglich. Erstens veränderte sich bei Abstellen des Trägergasstromes der die Strömungsrate bestimmende Druckabfall am Druckminderer des Adsorptivgasweges beträchtlich (vgl. Kap. 2.7.2.), zweitens verfälschte der Lösungsvorgang des Adsorptivgases in der Seifenfilmlösung das Ergebnis.

Zur Bestimmung der Adsorptivbeimischung bot sich daher im allgemeinen Fall nur die integrale Methode der Messung eines in einer bestimmten Zeit aus dem Dosiersystem abgeflossenen Gasvolumens an.⁺⁾ Dazu wurde der zeitliche Druckabfall in einem vorgegebenen Volumen beobachtet, das sich zwischen dem Absperrhahn der Vorratsflasche und dem Druckminderer befand (vgl. Abb. 1c). Da dieses Volumen aus Totvolumina bestand und daher unbekannt war, wurde es bei einer zweiten Messung um ein bekanntes Volumen vergrößert. Bei Differenzbildung beider Ergebnisse fiel der unbekannte Volumenanteil heraus.

Aus dem Druckabfall Δp im Vorratsvolumen, dem Barometerdruck p_B , dem bekannten Zusatzvolumen V_z , der Strömungsgeschwindigkeit F des Gasgemisches und der Chromatogrammfläche $A = \int U dt$

⁺⁾ Es wurden keine Sorptionsmittel zur Gasreinigung benutzt, um Fehler in der Stoffbilanz auszuschließen.

ergab sich die Empfindlichkeit E des Detektors als Verhältnis aus Signalspannung U zum Adsorptivpartialdruck p_a^* , der auf den Gesamtgasdruck $p_0 = 0,96$ bar bezogen war, aus folgender Beziehung, wobei der Index 2 die Messung mit und der Index 1 die Messung ohne Zusatzvolumen V_z bedeutet:

$$E := \frac{U}{p_a^*}$$

$$E = \frac{F}{V_z} \cdot \frac{p_B}{p_0} \left(\frac{A_2}{\Delta p_2} - \frac{A_1}{\Delta p_1} \right)$$

Die real gemessenen Druckdifferenzen Δp_i wurden im Falle des Propylen mit Hilfe der vereinfachten van der Waal's-Gleichung unter Benutzung des zweiten Virialkoeffizienten

$$B^* = b - \frac{a}{RT}$$

auf die dem idealen Gaszustand entsprechenden Werte Δp_i^0 umgerechnet:

$$\Delta p_i^0 = \Delta p_i \left(1 + \frac{B^*}{RT} \right)^{-1}$$

Die Chromatogrammflächen A_i wurden auf die oben angegebenen Standardwerte für F und p_B korrigiert.

Diese Kalibrierungsart bezog sich auf einen bzw. zwei Partialdrucke, die in jedem Falle weniger als 2% des Gesamtdruckes ausmachten. Die in den Experimenten vorkommenden Partialdrucke waren stets kleiner. Die Grenze linearen Anzeigeverhaltens des Detektors wurde nicht gesondert geprüft.

Nach vorangegangenen Untersuchungen an diesem Detektorexemplar kann angenommen werden, daß die Linearitätsgrenze bei einem Partialdruckverhältnis von 5 ... 10% liegt (54,75) (vgl. Kap. 2.6.4.).

Für Pyridin wurde der Partialdruck direkt dem Dampfdruck der Flüssigkeit im Verdampfer gleichgesetzt (52,68). Dieses direkte (differentielle) Verfahren erlaubte eine sehr genaue reproduzierbare Kalibrierung.

Der Partialdruck von Deuterium während Austauschversuchen wurde direkt durch Strömungsmessung bestimmt. Es war außerdem fraglich, ob eine Eichung sinnvoll gewesen wäre, da bei Wasserstoff-Helium-Gemischen Anomalien der WLD-Anzeige beobachtet wurden (76).

Für die vier wichtigsten Substanzen sind die stoffspezifischen Empfindlichkeiten E und ihre Kehrwerte in nachstehender Tabelle aufgeführt.

Tab. 3. Stoffspezifische Empfindlichkeiten des WLD

Substanz	E		1/E	
	$\frac{\text{mV}}{\text{mbar}}$	$\frac{\text{mV}}{\text{Torr}}$	$\frac{\text{mbar}}{\text{mV}}$	$\frac{\text{Torr}}{\text{mV}}$
CO ₂	1,23	1,64	0,80	0,61
C ₂ H ₄	0,90	1,21	1,13	0,85
C ₃ H ₆	1,31	1,75	0,76	0,57
C ₆ H ₅ N	1,63	2,18	0,61	0,458

3.2.4.3. Fehlerbetrachtung

Es soll hier nur die Reproduzierbarkeit der Kalibrierungen des Detektors untersucht werden. Sie ist für den Vergleich mehrerer Thermodesorptionsspektren eines Adsorptivs wichtig, während der Absolutwert der stoffspezifischen Empfindlichkeit nur bei der Berechnung der Bedeckung eingeht.

Die Reproduzierbarkeit der stoffspezifischen Empfindlichkeit von Wärmeleitfähigkeitsdetektoren ist bereits an anderer Stelle in allgemeiner Form untersucht worden (74).

Danach ergaben sich folgende Einzelfehler durch Toleranzen in den Betriebsdaten des Detektors:

Die Stabilität der elektrischen Zellenspannung von $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ unter allen vorkommenden Änderungen (Temperatur, Netzspannung, Last) erzeugte einen Fehler von 0,09%.

Die Stabilisierung der Detektortemperatur, die sich auf die Wärmeleitfähigkeit des Trägergases und den elektrischen Widerstand der Filaments und seinen Temperaturkoeffizienten auswirkte, ergab bei einer Langzeittoleranz von $\pm 0,5$ K einen Fehler von 0,18%.

Im Falle der Kalibrierung für Pyridin gingen noch die Fehler in der Bestimmung des Barometerdruckes mit 0,13% und des Ablese- und Linearitätsfehlers im Schreiberdiagramm mit ca. 0,2% ein.

Die relative Bestimmung des Pyridinpartialdruckes unterlag Fehlern bei der Messung der Verdampfertemperatur von $\pm 0,1$ K und konnte über die vereinfachte Dampfdruckformel (77)

$$\lg \frac{p}{\text{Torr}} = -\frac{A}{T} + B, \quad A = 2258 \text{ K}, \quad B = 8,884$$

bei Zimmertemperatur auf etwa $\pm 0,6\%$ erfolgen.

Damit ergab sich ein Gesamtfehler für die Reproduzierbarkeit der stoffspezifischen Empfindlichkeit zu $\pm 1,2\%$.

Dieses Ergebnis wurde experimentell mit $\pm 0,5\%$ noch unterboten im Einklang mit früheren Untersuchungen (54).

Der Absolutwert der Kalibrierungskonstanten für Pyridin enthält zusätzlich Fehler der Literaturdaten zur Dampfdruckberechnung. Die Angaben verschiedener Tabellenwerke (77,78) differieren um mehr als 10%. Der in der Tabelle 3 angegebene Wert basiert auf der oben angegebenen Dampfdruckformel.

Die Kalibrierung des Detektors mit den drei gasförmigen Adsorptiven enthielt als integrales Verfahren noch Fehler in der Messung der Volumenströmungsgeschwindigkeit und ihrer Änderung während des Versuchs von max 1% und Ungenauigkeiten der Druckbestimmung im Vorratsbehälter von rund 10%.

Da die Absolutwerte der Detektorkalibrierungskonstanten mit verhältnismäßig großen Fehlern behaftet waren, wurde auf den Ordinaten der TPD-Chromatogramme stets die Signalspannung aufgetragen, korrigiert auf die Standardwerte für Druck und Strömungsrate. Sie war damit ein vergleichendes Maß für die Desorptionsrate eines bestimmten Adsorptivs.

3.2.5. Massenspektrometer

3.2.5.1. Linearitätsbereich

Sehr zahlreich sind die Faktoren, die die Empfindlichkeit des Massenspektrometers beeinflussen. Die wichtigsten sollen nachfolgend behandelt werden, und soweit bekannt, auch ihr Einfluß auf die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse.

Wie schon mehrfach erwähnt, konnte eine Kalibrierung des Massenspektrometers für eine einzelne im Trägergas enthaltene Substanz mit Hilfe des WLD im aktuellen Fall durchgeführt werden.

Es zeigte sich jedoch, daß der Bereich linearen Zusammenhangs zwischen Partialdruck und Spektrometersignal erheblich kleiner war als beim WLD. So konnte die Empfindlichkeit des Massenspektrometers z.B. beim Vorbelegungsprozeß zur Vergiftung der Katalysatoroberfläche mit CO_2 , wo Drucke von Größenordnungsmäßig 10 mbar (12 mV WLD-Signal) auftraten, bis um den Faktor 2 oder 3 sinken.

Die additive Superposition der Spektren verschiedener Stoffe ist ebenfalls nur bei entsprechend niedrigen Drucken gewährleistet. Diese Bedingung war bei den niedrigen Konzentrationen während der Thermodesorption erfüllt.

Dies konnte bei Gemischdesorptionen festgestellt werden, bei denen zu bestimmten Zeiten nur jeweils eine Komponente in der Gasphase vorlag und so eine direkte Kalibrierung mit einem

"inneren Standard" während des Versuchs möglich war. Die Superposition der Einzelsignale aus massenspektrometrisch gemessenen Chromatogrammen wurde dann mit dem als zuverlässig geltenden Summensignal des WLD überprüft.

Geringe Abweichungen wurden erst ab einer CO_2 -Konzentration festgestellt, der ein WLD-Signal von mehr als 1 mV entsprach. Die zweite Komponente, das Olefin, trat dabei stets mit noch geringerem Anteil auf.

Eine zu hohe Konzentration einer Komponente eines Gemisches bewirkte die Reduzierung der Empfindlichkeiten auch für die übrigen Komponenten. Eine Untersuchung darüber, ob dieser "Verdrängungseffekt" gegenüber den anderen Substanzen bereits im Separator oder erst im Massenspektrometer verursacht wurde und welcher Mechanismus dabei eine Rolle spielte, war nicht Ziel dieser Arbeit, da dieser Effekt die TPD-Auswertung nicht berührte.

3.2.5.2. Optimale Probendosierung

Das Trägergas trat bei Thermodesorptionsversuchen trotz des Abtrennungseffektes im Separator noch immer mit einem Überschuß von 3 ... 4 Größenordnungen gegenüber den zu analysierenden Gasen auf. Vermutlich spielte der "Verdrängungseffekt" eine Rolle bei dem experimentellen Befund, daß bei Erhöhung der Gasdosierung aus dem verstellbaren Splitter in das Massen-

spektrometer dessen Empfindlichkeit nicht monoton stieg, sondern ein Maximum durchlief, welches jedoch für jeden Stoff bei einer anderen Einstellung erreicht wurde.

Da bei Thermodesorptionsversuchen Äthylen mit den geringsten Konzentrationen auftrat, wurde auf diese Substanz die Proben-dosierung am Splitter optimal eingestellt.

Abb. 21 zeigt dazu das Experiment mit einem Äthylenpartial-druck, wie er im Peakmaximum bei TPD auftrat (ca. 0,2 mV Signal im WLD). In Abhängigkeit von der Einstellung des Nadel-ventiles vor dem Separatoreingang sind die Massenspektrometer-signale (in willkürlichen Einheiten) für Äthylen mit der Bruchstückmasse 26 und für drei Stoffe des Untergrundspektrums mit den Molekülmassen 18, 32 und 44 (H_2O , O_2 und CO_2 aus der Luft) dargestellt.

Die Einstellung 1,55 wurde für alle Messungen beibehalten.

3.2.5.3. Konstanz der Empfindlichkeit

Zu den Parametern, die die Massenspektrometersignale beein-flussen, gehören Betriebsdaten der Elektronenstoß-Ionen-quelle, der elektrostatischen Ionenoptik, der Felder des Quadrupolmassenfilters und des nachgeschalteten Sekundärelek-tronenvervielfachers (Multiplier).

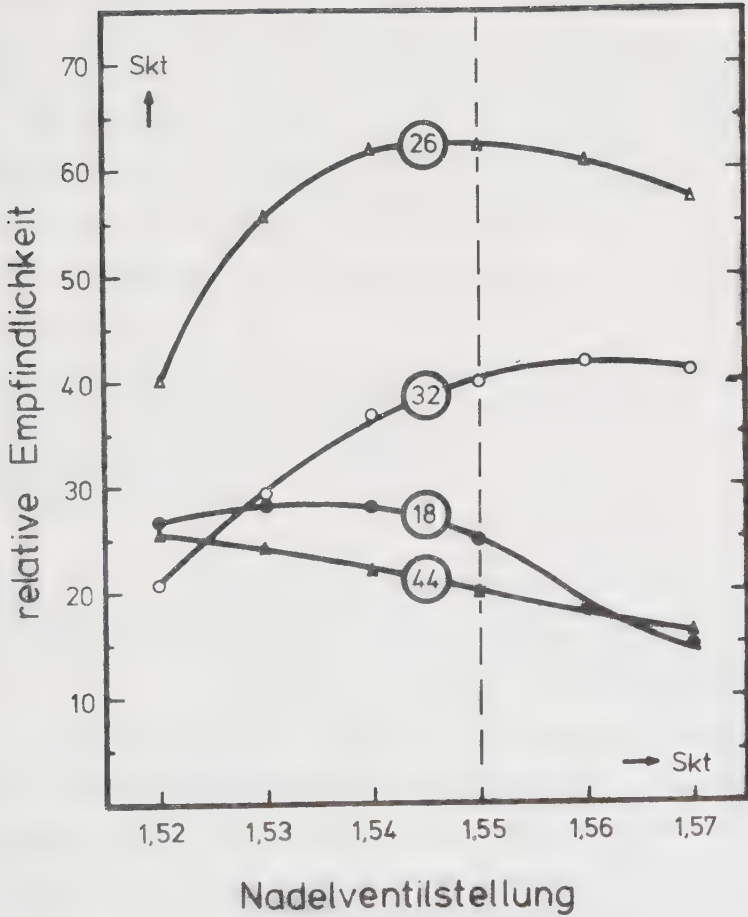


Abb.21: Günstigste Einstellung des Splitters
Massenspektrometersignale für Masse 18 (Wasser),
26 (Äthylenbruchstück), 32 (Luftsauerstoff) und
44 (Kohlendioxid)

Während es zur Identifizierung von Stoffen oder zur quantitativen Bestimmung von Isotopengemischen (Deuteriumverteilung) in erster Linie auf die genaue Kenntnis der Peakverhältnisse im Massenspektrum jedes Stoffes ankam, wozu möglichst kurz vor dem eigentlichen Experiment ein Eichspektrum aufgenommen wurde, war bei der Registrierung von TPD-Chromatogrammen außerdem die Konstanzhaltung der Absolutempfindlichkeiten während eines Versuchs wichtig.

Besonders kritische Größen waren neben der schon besprochenen Substanzdosierung über das GC-MS-Interface die Einstellung des Auflösungsvermögens des Massenfilters und der Verstärkungsfaktor des Multipliers.

Nach einer Einbrenndauer des Multipliers von ca. 1,5 h konnte eine Konstanz der Empfindlichkeit von besser als 3% während eines TPD-Experiments angenommen werden.

Die Absolutempfindlichkeit, gemessen als Signalverhältnis zwischen WLD und Massenspektrometer, war jedoch täglich neu zu bestimmen. Innerhalb einer Versuchsreihe über eine Woche konnte sie bis zum Faktor 2 oder 3, über Jahre hinweg um mehr als 1 Größenordnung variieren. Es ist deshalb nicht sinnvoll, Zahlenwerte über die Empfindlichkeit des Massenspektrometers anzugeben.

Alle mit dem Massenspektrometer registrierten TPD-Chromatogramme wurden daher einheitlich zu Vergleichszwecken auf das äquivalente WLD-Signal als Ordinatenmaßstab umgerechnet.

3.2.5.4. Standardspektren

Obwohl sich die meisten elektrisch bestimmten Betriebsgrößen des Massenspektrometers mit Hilfe eines eingebauten Digitalmultimeters messen ließen, genügte die Kenntnis der Werte nicht, um reproduzierbare Spektren einzustellen.

Dies lag einmal daran, daß die Ionenquelle mit der Zeit verschmutzte und regelmäßig gereinigt werden mußte. Damit ergaben sich laufend Veränderungen in den elektrischen Feldern des Elektrodensystems. Jeder der elektrischen Werte der Ionenquelle und der Ionenbeschleunigungsstrecke beeinflusst aber auch die Peakverhältnisse.

Dies galt in besonderem Maße auch für das Massenfilter. Die Veränderung des Auflösungsvermögens und der damit verbundenen Empfindlichkeit wirkte sich im Spektrum unterschiedlich stark aus. Der sog. Sweep-Generator, der das Auflösungsvermögen durch Variation der Gleichspannungs- und Wechselspannungsanteile einzustellen gestattete, war mit mehreren Einstellmöglichkeiten versehen, die auf verschiedene Spektrenbereiche unterschiedlich wirkten und von denen nur eine ohne Öffnen des Gerätes zugänglich war und nicht direkt durch einen elektrisch angezeigten Wert reproduzierbar kontrolliert werden konnte. Nach Herstellerangabe war der Generator alle zwei Wochen komplett zu justieren.

Dies war nur mit Hilfe von Eichsubstanzen qualitativ möglich.

Innerhalb eines solchen Zeitraumes waren Massenspektren bis auf ca. $\pm 5\%$ vom Wert des größten Peaks reproduzierbar, in günstigen Fällen sogar bis auf $\pm 1\%$.

Die Größe des Molekülpeaks ist i.a. stärker von der Temperatur der Ionenquelle abhängig (79). Diese Temperatur wurde auf etwa 520 K gehalten.

Die übrigen Daten des Massenspektrometers waren stets auf folgende Größen eingestellt:

Tab. 4. Betriebsdaten des Massenspektrometers

EMHV (Multiplierspannung)	2,00 kV
Emission	ca. 0,35 mA
Beam	0,50 mA
Electron Energy	70 eV
Ion Energy	4,0 V
Collector Voltage	20,0 V
Extractor Voltage	4/6 V
Lens Voltage	150 V

Mit diesen Betriebsdaten sind die Massenspektren der Olefine in Abb.22a und 22b entstanden. Die Auflösung war jeweils so eingestellt, daß die Bruchstücke mit verhältnismäßig hoher Intensität auftraten.

Ethylen:

Im Gegensatz zu anderen Olefinen ist der Molekülpeak der intensivste. Auffällig ist auch der relativ große Peak bei der Bruchstückmasse 26. Je nach Einstellung der Betriebsdaten konnte sich jedoch das Intensitätsverhältnis von Masse 26 zu 27 vertauschen.

Das Verhältnis I_{26}/I_{28} wurde - über viele Monate gemittelt - mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ eingehalten und war damit größeren Schwankungen unterworfen als bei anderen Bruchstücken.

Zur Aufnahme von Chromatogrammen wurde dennoch die Masse 26 ausgewählt, weil ihr relativ gesehen der geringste Untergrund überlagert war.

Propylen:

Typisch für Olefine wegen Stabilisierung durch die Doppelbindung sind die größten Peaks für C_nH_{2n-1} und C_nH_{2n-3} bei 41 und 39. Wegen der relativ leichten Ionisierbarkeit der π -Elektronen treten diese Bruchstücke auch doppelt geladen bei 20,5 und 19,5 auf (79).

Grundsätzlich fördert eine Doppelbindung die Abspaltung eines allylischen Restes (80). Neben dem Vinylrest bei 27 trat daher die Methylgruppe bei 15 im Vergleich zu höheren Olefinen mit überdurchschnittlicher Intensität auf, obwohl die direkte Lokalisierung von Doppelbindungen bei Olefinen aus der Bruchstückbildung i.a. unzuver-

lässig ist (80).

Zur Aufnahme von Chromatogrammen wurde das Molekülion bei 42 ausgewählt, weil es mit dem geringsten Untergrund überlagert war.

Kohlendioxid: Auf die Darstellung des Spektrums für Kohlendioxid kann wegen seiner Einfachheit verzichtet werden. Charakteristisch waren der Molekülpeak in einfach und zweifach geladenem Zustand bei 44 und 22 mit einem Intensitätsverhältnis von $I_{22}/I_{44} = 1 \dots 1,8\%$. Die übrigen Bruchstücke C₂O und CO waren i.a. von Untergrund überlagert.

Zur Aufnahme von Chromatogrammen wurde stets auf das Molekülion eingestellt.

3.2.5.5. Deuterierungsanalyse

Analysen von Isotopengemischen verschieden deuterierter Olefine nach Wasserstoffaustausch mit Deuterium wurden unter Verwendung spektroskopischer Daten der Eichspektren der Olefine (Abb.22a und 22b) errechnet.

Dabei sollten die in den einzelnen Deuterierungsstufen (verschieden große Zahl von Deuteriumliganden im Molekül) erreichten Austauschgrade (prozentuale Anteile ausgetauschter Moleküle in der jeweiligen Deuterierungsstufe) bestimmt werden.

Abb. 22a Massenspektrum von Äthylen

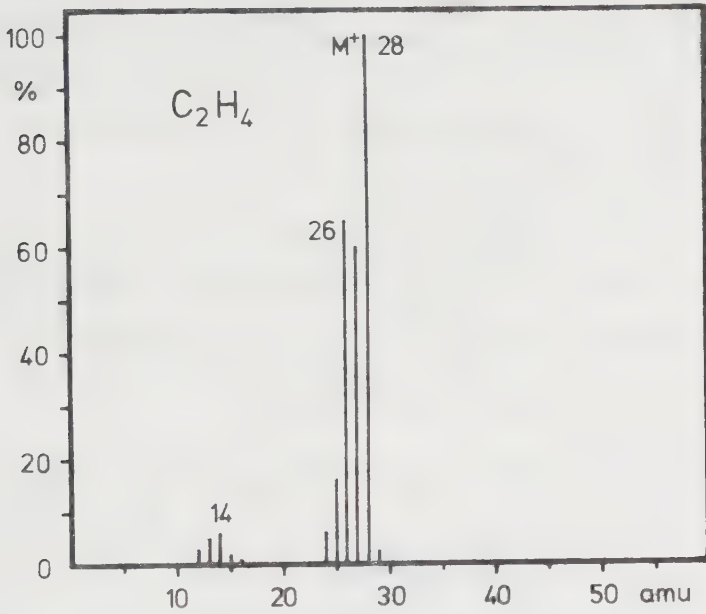
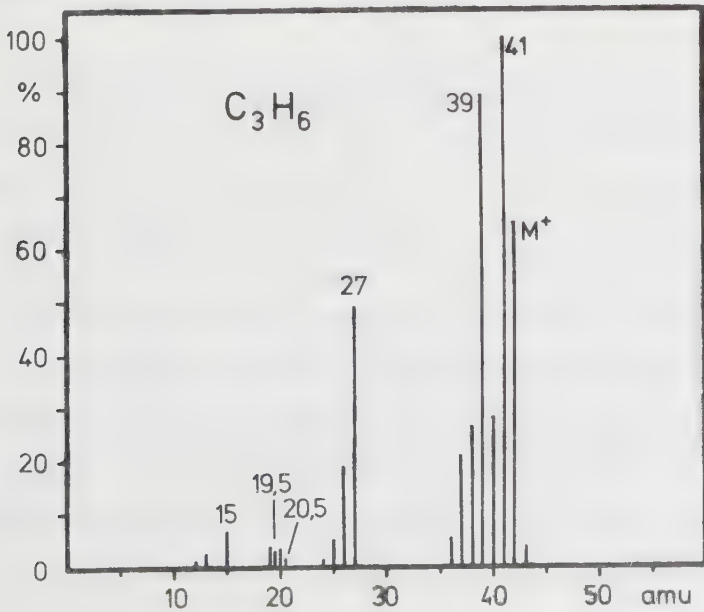


Abb. 22b Massenspektrum von Propylen



Da es dabei nur auf vergleichende qualitative Betrachtungen zwischen beiden Olefinen (oder zwischen verschiedenen Thermo-desorptionsbanden eines Olefins) ankam, wurden die Austauschversuche bei stets gleichbleibenden, aber willkürlich gewählten Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Da keine kinetischen Untersuchungen über die Austauschreaktionen beabsichtigt waren und die erzielten Austauschgrade auch keine Gleichgewichtswerte der Austauschprozesse darstellen, stand die Ermittlung exakter quantitativer Ergebnisse nicht im Vordergrund.

Die Absolutwerte der Austauschgrade brauchten daher nur mit einer Genauigkeit bestimmt zu werden, die qualitative Vergleiche zwischen Äthylen und Propylen zuließen. Deshalb konnten bei der Berechnungsmethode mehrere Vereinfachungen durch Näherungen vorgenommen werden, wie nachfolgend beschrieben wird.

Für die Bestimmung der $n+1$ Konzentrationen x_i in n Deuterierungsstufen des d_0 - bis d_n -Olefins sind die Massenspektrometersignale y_i von $n+1$ verschiedenen Massenzahlen auszumessen. Dies können die Massenzahlen der $n+1$ Molekülonen sein (so wurde bei Propylen vorgegangen), es können jedoch stattdessen ersatzweise auch Intensitäten der Massenzahlen von Bruchstücken benutzt werden, wenn dem Molekülion einer bestimmten Deuterierungsstufe ein hoher Untergrund überlagert sein sollte (bei d_0 -Äthylen ist dies bei 28 der Fall).

Da jedes Signal y_i eine Superposition aus Bruchstücken verschiedener Deuterierungsstufen darstellen kann, existiert in

bekannter Weise ein lineares Gleichungssystem zwischen den zu bestimmenden Konzentrationen x_i und den y_i :

$$(7) \quad y_i = \sum_{k=0}^n a_{ik} x_k$$

Die Matrix $A = (a_{ik})$ läßt sich auf einfachen Wege auf Dreiecksgestalt bringen, wie nachfolgend gezeigt wird, und läßt damit eine vereinfachte sukzessive Berechnung der x_i in bekannter Weise zu

$$x_i = a_{ii}^{-1} \cdot \left(y_i - \sum_{k=1}^n a_{ik} x_k \right)$$

Die Austauschgrade X_i ergeben sich daraus durch Normierung der x_i

$$X_i = x_i \cdot \left(\sum_{k=0}^n x_k \right)^{-1}$$

Die Berechnung der Koeffizienten a_{ik} der Dreiecksmatrix A wurde in folgender Weise aus den Daten der Fraktionierungsanalyse entsprechend den Eichspektren der Olefine und unter Berücksichtigung der C^{13} -Korrektur vorgenommen.

3.2.5.5.1. Molekülfraktionierung

Aus dem Eichspektrum des undeuterten Olefins der Massenzahl m_0 wurden die Verhältnisse f_j der Intensitäten $y(m_0-j)$ der Bruchstücke, die durch Abspaltung von j Wasserstoffatomen entstanden waren, zur Signalintensität des Moleküls $y(m_0)$ ermittelt.

$$f_j = \frac{y(m_0-j)}{y(m_0)}$$

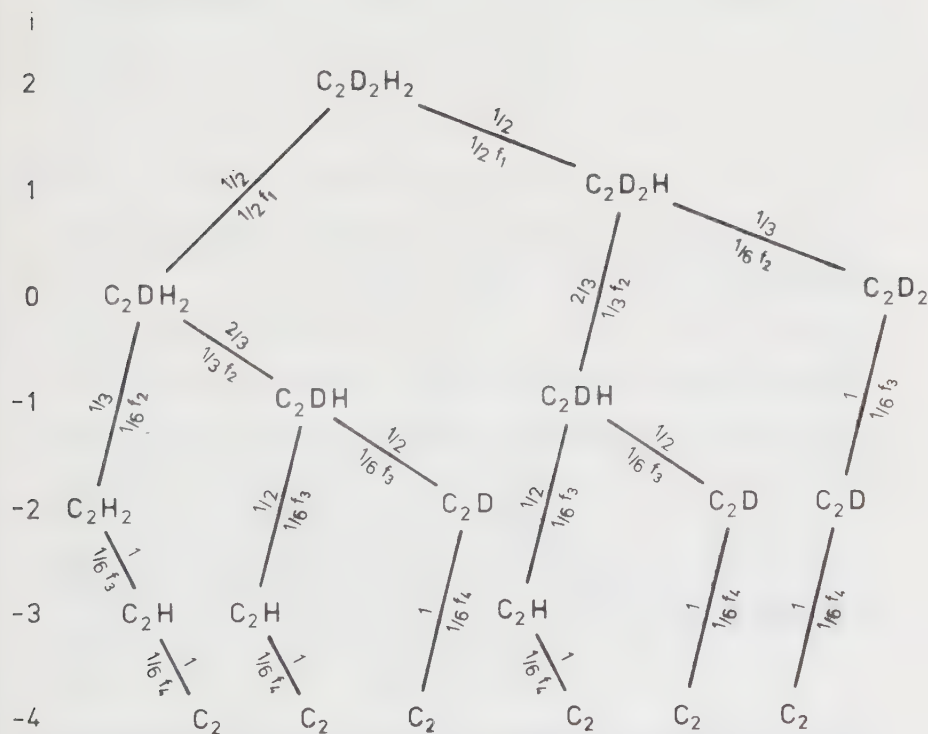
Diese normierten Fraktionierungsfaktoren f_j enthielten der Einfachheit halber keine C^{13} -Korrektur, da eine solche mit 2% für Äthylen bzw. 3% für Propylen noch in der Größenordnung des Meßfehlers lag.

Um experimentell erheblich an Aufwand zu sparen, wurden diese Faktoren f_j als repräsentativ für die Bruchstückbildung aller deuterierter Derivate angenommen, d.h. es wurde der Isotopieeffekt auf diese Faktoren vernachlässigt.

Der andersartige Abbau der Bruchstückmassen verschieden deuterierter Moleküle und dessen Konsequenzen auf die massenbezogenen Faktoren f_j wurde durch entsprechende Bildung von Linearkombinationen der f_j mit angenommenen Zerfallswahrscheinlichkeitsfaktoren w_{ikj} berücksichtigt. Die Faktoren w_{ikj} ergaben sich aus den Verhältnissen der Anzahlen jeweils vorhandener Liganden, wie nachfolgend dargestellt wird.

Dieser Ansatz enthält ebenfalls die Vernachlässigung des Isotopieeffektes in den unterschiedlichen Ligandenpositionen. Eine analytische Formulierung dieses Ansatzes für die w_{ikj} über die Indizes i (Matrixzeile bzw. Massenindex), k (Deuterierungsstufe) und j (Anzahl der abgespaltenen Liganden) ist recht unübersichtlich und ist, wie in der Praxis üblich, stattdessen an dem Beispiel eines Zerfallschemas in Abb. 22c dargestellt. Stellvertretend wurde das Molekül $C_2H_2D_2$ gewählt. Die Zerfallswahrscheinlichkeit für den Einzelschritt wird durch das Verhältnis der vor diesem Schritt vorhandenen Anzahl der Liganden einer Isotopenart zur noch vorhandenen Gesamtligandenanzahl gebildet.

Abb. 22c Zerfallsschema für $C_2D_2H_2$



Angenommene Zerfallswahrscheinlichkeiten der Einzelschritte (oberhalb der Linien) und Produkte aus Wahrscheinlichkeitsfaktoren w_{ikj} und Fraktionierungsfaktoren f_j (unterhalb der Linien)

Die Wahrscheinlichkeitsfaktoren w_{ikj} ergeben sich jeweils als Produkte aller dieser Verhältnisse der Ligandenanzahlen der vorausgehenden Einzelschritte. Kontrollen für die w_{ikj} sind über die Normierungsbedingungen möglich, da die Summe aller w_{ikj} für jeden Fraktionierungsschritt ($j = \text{const}$) gleich 1 sein muß

$$\sum_{i=0}^n w_{ikj} = 1 \quad j, k = \text{const}$$

Das abgebildete Schema liefert dazu (für den Fall $k = 2$ bei Äthylen) zugleich die Indizierung der Faktoren w_{ikj} und ihre Zuordnung zu den f_j in einfacher Weise.

Solche ohne Berücksichtigung von C^{13} -Isotopen aufgestellten Zerfallsschemata liefern für die in den Massenspektrometersignalen y_i enthaltenen, aus der C^{12} -Kette gebildeten Signalanteile y'_i und für die zugehörigen C^{12} -Olefinkonzentrationen x'_k ein lineares Gleichungssystem mit Koeffizienten a'_{ik} einer Matrix A' , die bei Verwendung der $n+1$ Molekülpeakintensitäten Dreiecksgestalt besitzt

$$y'_i = \sum_{k=0}^n a'_{ik} x'_k \quad (C^{12}\text{-Anteile})$$

Die Koeffizienten a'_{ik} ergeben sich als Linearkombinationen der w_{ikj} und f_j

$$(8) \quad a'_{ik} = \sum_j w_{ikj} f_j$$

In Gl. (8) ist über alle Linearkombinationen einer bestimmten Deuterierungsstufe k und eines Massenindex i (Masse $m = m_0 + i$ zu summieren, ggf. auch über gleichlautende Indizes j , die auf verschiedenen Zerfallswegen erhalten werden. Die vollständige

Berücksichtigung sämtlicher Glieder ergibt sich auf einfache Weise durch zeilenweise Addition im zugehörigen Zerfallschema.

Während sich die Faktoren w_{ikj} modellmäßig bestimmen lassen, sind die Faktoren f_j jeweils - abhängig vom momentanen Zustand und den Einstellungen des Massenspektrometers - in Eichversuchen möglichst kurz vor der eigentlichen Messung zu ermitteln. Deshalb muß die durch Gl. (8) definierte Matrix stets für den Einzelfall berechnet werden.

Durch die vereinfachte modellmäßige Behandlung der Faktoren w_{ikj} und f_j bleiben Unterschiede der Abspaltungswahrscheinlichkeiten auf verschiedenen Wegen innerhalb des Zerfallschemas und zwischen den beiden Isotopen unberücksichtigt. Dadurch sind Fehler bedingt (insbesondere wegen des niedrigeren energetischen Grundniveaus der D-Liganden), die z.T. zu überhöhten Koeffizienten a'_{ik} führen.

Treten hohe Deuterierungsstufen auf, fallen die berechneten Austauschgrade niedriger Stufen daher systematisch zu klein aus.

Eine Abschätzung dieser Fehler ist ohne Kenntnis von Eichspektren der zahlreichen deuterierten Derivate nicht möglich. Bei den beabsichtigten Deuteriumanalysen kam es jedoch nur auf die ungefähre Berechnung der Austauschgrade in den höchsten vorkommenden Deuterierungsstufen an.

3.2.5.5.2. C^{13} -Korrektur

Bei den hier vorliegenden, kurzkettigen Olefinen $C_{n/2} D_k H_{n-k}$ genügt die Berücksichtigung der Intensitäten der Anteile mit einem C^{13} -Isotop unter den übrigen C^{12} -Atomen. Mit dem Ansatz für die Häufigkeit c , ein C^{13} -Isotop unter $n/2$ C-Atomen der Kette zu finden

$$c = \frac{n}{2} \cdot 1,1 \cdot 10^{-2}$$

erhält man die C^{13} -korrigierte Koeffizientenmatrix $\hat{A}$ aus den in Gl. (8) gegeben a'_{ik}

$$\hat{a}_{ik} = (1-c)a'_{ik} + ca'_{i-1k}$$

Die zugehörige Matrix $\hat{A}$ besitzt jedoch keine Dreiecksgestalt mehr.

Durch paarweise Linearkombination mit einer niedriger indizierten Zeile läßt sich das jeweils neben der Hauptdiagonalen zusätzlich auftretende C^{13} -Glied eliminieren. Man gelangt zu der in Gl. (7) definierten Matrix A mit den Koeffizienten

$$(9) \quad a_{ik} = \hat{a}_{ik} - \frac{c}{\hat{a}_{kk}} \hat{a}_{i-1k}$$

Die durch diese Linearkombination zusätzlich entstandenen Koeffizienten außerhalb der Dreiecksgestalt sind nur noch von der Größenordnung c^2 und können daher vernachlässigt werden.

Die C^{13} -Korrektur muß immer dann berücksichtigt werden, wenn die betrachtete Deuterierungsstufe gegenüber der nächstniedrigen in erheblich geringerem Umfang beobachtet wird. Dies war

bei den Austauschversuchen an der niedriger ausgeheizten
Oxidoberfläche der Fall, wo die Austauschgrade je zunehmender
Deuterierungsstufe jeweils etwa um eine Größenordnung sanken.

4. VERSUCHSPROGRAMM

4.1. Untersuchungsmethoden

Wie bereits eingangs dargelegt, sollten die chemische Natur und Zahl der aktiven Zentren der Al_2O_3 - Oberfläche und die Art der Adsorptionskomplexe der Olefine näher charakterisiert werden.

Durch Änderung folgender Versuchsparameter sollten aus dem Vergleich der Thermodesorptionsspektren untereinander und mit den IR-Spektren die nachstehenden Rückschlüsse gezogen werden:

1. Die Variation der Dichte der Hydroxylgruppen und Sauerstoff-Fehlstellen des Al_2O_3 -Katalysators sollte Hinweise auf die Art der beteiligten Oberflächenionen geben. Ein Parameter war daher die Vorbehandlungstemperatur des Oxids beim Aktivierungsprozeß.
2. Durch Vergiftung sollte versucht werden, die Bildung bestimmter Formen der Olefinadsorption gezielt zu unterdrücken. Daraus sollten Rückschlüsse auf die chemische Natur der Zentren gezogen und eine Identifizierung verschiedener Spezies ermöglicht werden. Weitere Parameter waren daher der Grad der Vergiftung, d. h. die Vorbelegungstemperatur und die Art des Giftes.
3. Auch durch die Wahl der Adsorptionsbedingungen konnte die Bildung bestimmter Olefinspezies beeinflußt werden. Parameter waren dabei Druck und Temperatur bei der Ole-

finadsorption.

4. Zur weiteren Charakterisierung einzelner Olefinspezies wurde der Wasserstoffaustausch bei Anwesenheit von Deuterium in der Gasphase untersucht.

Austauschgrad und Einbaustelle im Olefinmolekül sollten Hinweise auf die Struktur des betreffenden Adsorptionskomplexes liefern.

5. In analoger Weise wie beim Paar Gift/Olefin wurde die Blockierung der Adsorptionsplätze des sauren durch das basische Gift untersucht.

Dadurch konnten weitere Schlüsse auf die chemische Natur der Zentren gezogen werden.

Parameter waren die Vorbelegungstemperaturen der beiden Stoffe.

Die IR-Spektren der adsorbierten Gifte lieferten Hinweise auf deren Adsorptionsstrukturen und eine geeignete Auswahl der Vergiftungsgrade, die sich durch An- bzw. Abwesenheit bestimmter Spezies auszeichneten.

Der Einfluß dieser Vergiftungsbedingungen auf die Größe und Lage der Peaks in den Thermodesorptionsspektren der Olefine erlaubte daraufhin Rückschlüsse auf die chemische Natur der Zentren der Olefinadsorption.

Thermodesorptionsspektren enthalten jedoch noch zusätzliche Informationen. Aus der Lage der Peaks sollten vergleichende Aussagen über die energetischen Zustände der verschiedenen Spezies gemacht werden.

Aus den Flächen unter den Peaks konnten die zugehörigen Zentrenzahlen errechnet werden. Damit wurde es möglich, Modellvorstellungen nach quantitativen Gesichtspunkten zu überprüfen.

Weitere qualitative Ergebnisse erbrachten Messungen der adsorbierten Mengen aus der Frontalanalyse bei der Adsorption und strömungskalorimetrische Messungen, die Vergleiche der integralen Wärmetönung bei Adsorption zuließen.

Die massenspektroskopische Kontrolle ließ erkennen, ob die Olefine unverändert desorbiert wurden oder ob unter bestimmten Versuchsbedingungen Reaktionsprodukte entstanden.

Während der Thermodesorption nach Austauschversuchen wurden an beliebigen Stellen, auch an mehreren innerhalb eines Desorptionspeaks, massenspektroskopische Analysen der Anteile verschieden hoch deuterierter Spezies durchgeführt. In einfacheren Fällen konnten auch die vollständigen thermischen Desorptionsspektren dieser Spezies aus massenspezifischen TPD-Chromatogrammen rekonstruiert werden.

4.2. Auswahl der Versuchsbedingungen

Der prinzipielle Ablauf eines TPD-Experimentes war durch vier Phasen gekennzeichnet, wie schon in Kapitel 2.1.1. erwähnt.

Der thermischen Aktivierung des Oxids in situ im reinen Heliumstrom folgte gegebenenfalls eine erste Vorbelegung mit einem Gift, bestehend aus Adsorption und anschließender isothermer Desorption des leicht gebundenen Materials, eine Vorbelegung mit dem Kohlenwasserstoff und zum Schluß die eigentliche Thermodesorption.

Im folgenden soll dargelegt werden, nach welchen Gesichtspunkten die Versuchsbedingungen für diese vier Phasen ausgewählt wurden.

4.2.1. Aktivierung

Es wurden insgesamt vier verschiedene Aktivierungstemperaturen vorgesehen, die vier charakteristischen Hydroxylierungszuständen des Oxids entsprachen.

760, 900 und 940 K wurden gewählt, weil zu diesen Temperaturen umfangreiches Material aus IR-Spektren und zahlreichen anderen Untersuchungen von verschiedenen Autoren (1, 40, 43, 81, 82, 83) und über verschieden präparierte Oxide vorlag. Es wurde durch eigene IR-Messungen ergänzt.

570 K wurde nur in einem Falle verwendet, um im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen (69) über die CO_2 - Vergiftung für Doppelbindungsisomerisierung von Olefinen zusätzliche Informationen zu erhalten.

Die Aufheiz- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeiten mit ca. 20 bzw. 30 K/min. wurden absichtlich groß gewählt, um die Bildung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus intermediär entstehendem Boehmit vernachlässigen zu können (33).

Als Ausheizzeiten erwiesen sich 2,5 h bei 760 K und 1,5 h bei 900 - 940 K als ausreichend zur Erzielung reproduzierbarer Versuchsergebnisse. Der Restdruck von H_2O im Trägergas betrug dann nur noch etwa 2 Pa (ca. $1,5 \times 10^{-2}$ Torr).

Eine Oxidprobe wurde in mehreren TPD-Versuchen verwendet. Das bei der Thermodesorption erfolgende Ausheizen konnte zugleich als Reaktivierung für den nächsten Versuchszyklus gelten, falls dabei die Aktivierungstemperatur (760 K) erreicht wurde.

4.2.2. Vorbelegungsprozeß

Unter Vorbelegungsprozeß soll der Vorgang zur Herstellung des Sorptionszustandes auf der Oberfläche bei Beginn der Thermodesorption verstanden werden. Bei Vergiftung ist dies sinngemäß der Ausgangszustand vor der Adsorption der folgen-

den Substanz.

Die Adsorption wurde stets in Frontaltechnik durchgeführt. Die einfachere Methode der Substanzeingabe durch Einspritzen von Pulsen hätte den Nachteil gehabt, daß die Katalysatoroberfläche in verschiedenen Bereichen ganz unterschiedlichen Drucken ausgesetzt worden wäre. Außerdem konnten bei Frontaltechnik Messungen der Temperaturdifferenz im Reaktor durchgeführt werden, die eine Relativbestimmung der Adsorptionswärmen ermöglichten.

Die Zeit vom Frontaldurchbruch bis zur Erreichung des Sättigungswertes betrug bei allen Substanzen bei hohen Drucken weniger als 10 min und konnte bei sehr niedrigen Drucken bis auf 20 min anwachsen.

Es folgte die isotherme Desorption durch Überströmen mit reinem Helium bei Adsorptionstemperatur, welche einheitlich Vorbelegungstemperatur genannt werden soll, für unterschiedliche Zeiten je nach Adsorptiv. Grundsätzlich hätte die Desorption auch bei höherer Temperatur erfolgen können, es sollte dadurch jedoch nicht noch ein weiterer Parameter eingeführt werden.

Die nach der isothermen Desorption auf der Oberfläche verbliebene Adsorptivmenge wird häufig als "irreversibel" adsorbiert bezeichnet. Ihr Betrag stellt jedoch keinen Gleichgewichtswert im thermodynamischen Sinne für verschwindenden Druck in der Gasphase dar und ist damit ebenso wie das Thermodesorptionsspektrum von mehreren Parametern (außer von der

Vorbelegungstemperatur) abhängig.

Dies ist vor allem der Fall für Oberflächen, die dem Adsorptiv ein kontinuierliches Energiespektrum anbieten. Allgemein spielen der Druck (und die Zeit) bei der Adsorption und vor allem die Zeit der isothermen Desorption sowie die Trägergasgeschwindigkeit(bzw. die Pumprate) eine Rolle.

Die Parameter Adsorptionsdruck und Desorptionszeit wirken sich jedoch im Einzelfall sehr verschieden aus, wie sich beim Vergleich der Adsorptive CO_2 , C_2H_4 und C_3H_6 zeigte.

Der Adsorptionsdruck hatte bei CO_2 nur einen geringen Einfluß auf die TPD - Kurven.

Bei C_2H_4 waren adsorbierte Menge und Peakgestalt zwar nur wenig druckabhängig, jedoch war die Bildung von Reaktionsprodukten bei hohen Temperaturen eindeutig eine Funktion der Gasphasenkonzentration bei der Adsorption.

Bei C_3H_6 hing die Ausbildung der bei der niedrigsten Temperatur erscheinenden TPD - Bande stark vom Adsorptionsdruck ab.

Im Falle von CO_2 sind der Einfluß der Vorbelegungstemperatur, der isothermen Desorptionsdauer und des Adsorptionsdruckes untersucht worden, bei den Olefinen nur stichprobenartig.

Die Parameter Adsorptionsdruck und Desorptionszeit wurden bei den Vergiftungsversuchen mit Olefinadsorption einheitlich auf Werte festgelegt, die in Tabelle 5 zusammengestellt sind. Der nach der isothermen Desorption noch herrschende Restdruck ist

in der letzten Spalte angegeben.

Tab. 5 Vorbelegungsbedingungen

Adsorptiv	Adsorptions- druck	isotherme Desorptionsdauer	Restdruck in der Gasphase
	mbar	h	μbar
C_6H_5N	12	17	24
CO_2	12	17	2,4
C_2H_4	0,2	3	0,5
C_3H_6	8/0,1	3	0,8

Bei Pyridin wurde die geringste Vergiftung gewählt entsprechend einer Vorbelegungstemperatur von ca. 660 K.

Für CO_2 wurden zwei Vergiftungsgrade mit Vorbelegungstemperaturen von 370 und 470 K vorgesehen. TPD- und IR-Ergebnisse sprachen für diese Festlegung.

4.2.3. Thermodesorption

Unter den vier Adsorptiven wurde CO_2 ausgewählt, um Möglichkeiten und Grenzen der Apparatur durch Variation der verschiedensten Parameter für Einkomponentenadsorption zu untersuchen.

Die Empfindlichkeit des WLD reichte aus, um Heizraten bis herab zu 1 K/min anzuwenden, andererseits konnten auch 20 K/min mit ausreichend linearem Temperaturprogramm (bereits vor dem Maximum der TPD-Kurve) ausgenutzt werden.

Dadurch wurde die Bestimmung von kinetischen Größen nach der Redhead-Gl. möglich. Durch Anwendung dieser Auswertemethode konnten wichtige Informationen über die Funktionsfähigkeit der Apparatur und die Aussagefähigkeit der Versuchsergebnisse gewonnen werden.

Pyridin wurde nicht für sich allein, sondern nur in Gemischdesorption als Gift verwandt.

Bei beiden Olefinen konnten wegen der geringen adsorbierten Mengen nur hohe Heizraten (einheitlich 15 K/min) benutzt werden, so daß eine Bestimmung von Aktivierungsenergien der Desorption nicht möglich war. Die Auflösung mehrerer Adsorptionszustände und deren selektive Beeinflußbarkeit durch Vergiftung und Deuteriumaustausch ergaben aber qualitative Informationen.

4.2.4. IR-Spektroskopie

Für die Transmissions-IR-Spektroskopie wurden selbsttragende dünne Preßlinge mit ausreichender Festigkeit benötigt. Die Verarbeitung des Oxids führte zu sehr leicht zerbrechlichem Material, daher wurde nach Erfahrungen von STÜBNER (72) das Hydroxid verpreßt bei einem Preßdruck von 180 bar und einer Preßdauer von 10 min.

Das Hydroxid (Bayerit) war das gleiche wie das Ausgangsmaterial für die Herstellung des Oxids (vgl. Kap. 3.1.1.) der zu Körnern verpreßten Oxidproben, die bei TPD-Experimenten benutzt wurden, und wurde in analoger Weise durch Ausheizen an Luft bei 970 K während 17 h in das Oxid überführt. Anschließend rehydroxylierte sich die Oxidoberfläche wie üblich nach Abkühlen auf Raumtemperatur.

Dabei entstanden Preßlinge mit ausreichender Festigkeit und Transmission bei einem Flächengewicht von ca. 50 mg/cm².

Für diesen Herstellungsprozeß sowie für alle folgenden Versuchsphasen befand sich der Preßling gegen Stoß und Biegebeanspruchung geschützt in einem Rahmen aus Pt-Blech, mit dem er zwischen dem Ofenraum (Stellung für thermostatische Probenbehandlung) und Küvettenfensterraum (Spektroskopiestellung) im gleichen Vakuumsystem durch eine Magnetkupplung von außen ohne Öffnen der Küvette hin- und zurückbewegt werden konnte (50).

Auf diese Weise war auch eine in situ-Aktivierung möglich,

die bei 770 bzw. 920 K vorgenommen wurde, zunächst unter Sauerstoffatmosphäre für 0,5...17 h je nach Vorgeschichte des Preßlings (vgl. Kap. 5.1.5.) zur Entfernung organischer Reste, danach unter Vakuum (10^{-5} Torr) für 2 h zur Dehydroxylierung der Oberfläche.

Die Adsorption erfolgte im Ofen bei 370 K bzw. 310 K. Die Spektren wurden in der unbeheizten Küvette aufgenommen. Ein gewisses Problem war die Bestimmung der Proben temperatur im IR-Strahl.

Nach vorangegangenen Untersuchungen von STÄHLIN (84) konnte angenommen werden, daß bei der üblicherweise benutzten vollen Globalintensität (Einstellung 8) etwa 360 K an der Probe herrschten.

In denjenigen Versuchen, bei denen zur Erzeugung einer noch größeren Belegung der Oberfläche zuvor bei 310 K adsorbiert worden war, wurde die Globalstrahlung stark reduziert (Einstellung 3), so daß während der Messung sich das Spektrum nicht durch thermische Desorption veränderte.

Die Temperaturen, die bei solchen IR-Spektren angegeben sind, welche zunächst bei Anwesenheit von Adsorptivgas aufgenommen wurden, können daher nur als ungefähre Richtwerte angesehen werden.

Die übrigen Spektren wurden dagegen jeweils nach schrittweiser Desorption durch Evakuieren von 2 h Dauer im Ofen bei drei verschiedenen Temperaturen, beginnend bei mindestens 370 K, registriert.

Bei diesen Spektren, die die eigentlichen Vergleichsexperimente zu den TPD-Versuchen darstellten, konnten die Temperaturangaben (d.h. die Desorptionstemperaturen im Vakuum) als zuverlässig gelten, da die Proben temperatur im IR-Strahl nach obigen Überlegungen niedriger lag und damit keine weitere Desorption zu befürchten war.

Die beschriebene Verfahrensweise wurde für die Spektren der Gifte (Abb. 49-53) angewandt.

Von den Olefinen konnten keine IR-Spektren unter Bedingungen aufgenommen werden, wie sie vor der Thermodesorption herrschten, denn dabei wurden nur Gesamtbedeckungen von weniger als $\Theta = 6 \cdot 10^{-3}$ erreicht. Außerdem sind bekanntlich die Extinktionskoeffizienten der C-H-Banden sehr niedrig, so daß die Empfindlichkeit des vorhandenen Spektrometers für derart geringe Bedeckungen nicht ausreichte.

5. MESSUNGEN UND ERGEBNISSE

5.1. Kohlendioxid

5.1.1 Versuchsparameter

Bei diesem Adsorptiv wurden sämtliche Untersuchungsmethoden im Zusammenhang mit TPD angewandt, die mit der chromatographischen Apparatur sinnvoll erschienen.

Bei der isothermen Adsorption wurden die Frontalanalyse und die Strömungskalorimetrie benutzt, um die adsorbierte Menge n_a und die dabei entstandene Wärmemenge $\int \Delta T dt$ zu bestimmen. Der Quotient beider Größen sollte ein relatives Maß für die integrale Adsorptionswärme sein, gemittelt über reversibel und "irreversibel" adsorbiertes Material.

Bei der Thermodesorption konnte der "irreversibel" adsorbierte Anteil getrennt untersucht werden. Aus den Chromatogramflächen konnte die desorbierte Menge n_d errechnet werden, und aus der Heizratenabhängigkeit der Temperatur des Peakmaximums verschiedener TPD-Experimente konnten die Aktivierungsenergie der Desorption und ein präexponentieller Term nach der Redhead-Gleichung ermittelt werden.

Als Parameter wurden im wesentlichen die Aktivierungstemperatur T_a und die Vorbelegungstemperatur T_v variiert. Zusätzlich wurden in einigen Fällen der Einfluß der Aktivierungsdauer t_a und des Adsorptionsdruckes p_v auf die adsorbierte und

desorbierte Menge und die entstandene Wärmemenge sowie die Dauer der isothermen Desorption t_d und die Heizrate auf die desorbierte Menge untersucht.

Der gemeinsame Fixpunkt aller Versuchsreihen war gegeben durch die folgenden Daten:

Aktivierung:	$T_a = 760 \text{ K}$	$t_a = 2,5 \text{ h}$	
Vorbelegung:	$T_v = 370 \text{ K}$	$p_v = 12 \text{ mbar}$	$t_d = 17 \text{ h}$

Sie gelten für alle Diagramme über CO_2 , soweit sie nicht anders spezifiziert sind.

5.1.2. Adsorption

5.1.2.1. Frontalanalyse und Strömungskalorimetrie

Zur Auswertung von Versuchen zur Bestimmung der adsorbierten Menge durch Frontalanalyse ist die Kenntnis des Durchbruchprofiles des Adsorptivs ohne Adsorption notwendig.

Prinzipiell könnten für den dazu erforderlichen Blindversuch ohne Adsorption zwei Wege beschritten werden:

- 1.) Verwendung des ursprünglich vorgesehenen Adsorptivs nach vollständiger Blockierung sämtlicher vorhandener Adsorptionsplätze durch Vorbelegung mit anderen Substanzen.

In diesem Falle könnte exakt vom korrekten Diffusionsverhalten ohne Adsorption ausgegangen werden, soweit durch die Vorbelegung keine wesentliche sterische Hinderung an Eingängen zu eventuell beanspruchten Mikroporen eintritt.

Die vollständige Blockierung aller Adsorptionsplätze, besonders bei gängigen Partialdrucken in GC-Apparaturen, gelingt jedoch in der Praxis nicht.

- 2.) Verwendung einer nicht adsorbierenden Substanz mit etwa gleichem Diffusionskoeffizienten bzw. gleichem Molekulargewicht wie das Adsorptiv.

Inerte Gase gleicher Massenzahl lassen sich jedoch auch nicht in jedem Falle finden.

Um überhaupt einen Anhaltspunkt über die Verschiebung einer inerten Gasfront durch Laufzeit und Diffusion im Gasweg zu bekommen, wurde ersatzweise das verschiedentlich während der Adsorption mitgemessene Durchbruchprofil von geringen Spuren N_2 und O_2 ermittelt, die den Hauptbestandteil der Fremdbestandteile der Adsorptive ausmachten.

Abb. 23 zeigt mit normierter Ordinate in Kurve (a) dieses Durchbruchprofil des Hauptbestandteiles N_2 (Masse 28). Die Abzisse beginnt mit dem Zeitpunkt des Umschaltens des Hahnes für den Adsorptivstrom. Dieser Versuch entspricht der unter 2.) genannten Methode für ein Adsorptiv der Masse 28.

In Kurve (b) ist das Durchbruchprofil für C_2H_4 (Masse 28) gezeigt, nachdem die Oxidoberfläche mit Pyridin vorbelegt

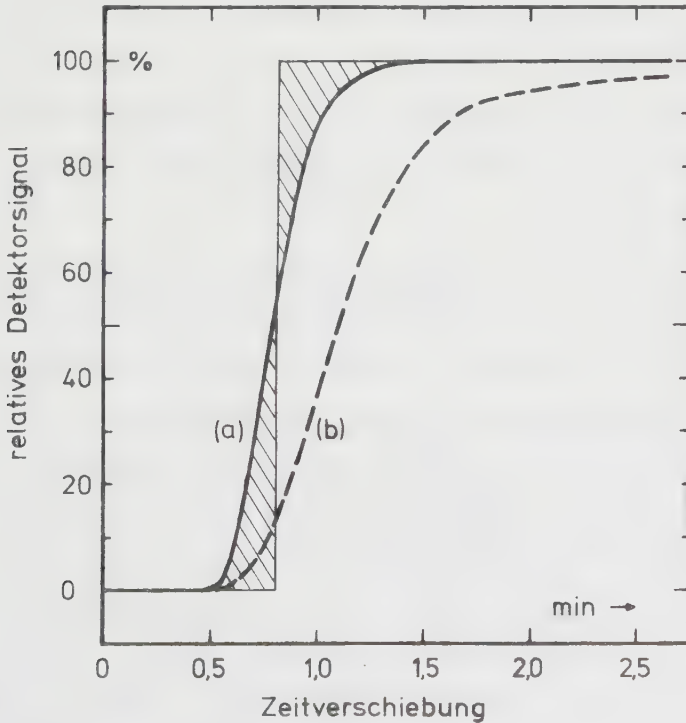


Abb.23: Diffusionsprofile bei Frontalanalyse

- (a) Zeitverschiebung des Durchbruchprofiles eines Inertgases(N_2/O_2) ab Hahnumschaltung und flächengleiche Rechteckfront
- (b) Adsorptionsfront von C_2H_4 an pyridinvergifteter Oberfläche

worden war. Dieser Vergiftungsprozeß reichte, wie später gezeigt wird, aus, um alle mit der Thermodesorption erfaßten Adsorptionszentren zu blockieren. Es muß jedoch nach diesem Experiment angenommen werden, daß C_2H_4 in geringem Maße an weiteren Zentren reversibel adsorbiert wird (z.B. wird der Sättigungswert, hier auf 100 normiert, erst viel später erreicht). Der Adsorptionsdruck betrug etwa 0,3 mbar. Dieser Versuch kann demnach nicht als geeignetes Experiment für die unter 1.) genannte Methode zur Bestimmung des "Blindprofils" angesehen werden.

Um eine Auswertung nach der Frontalanalyse überhaupt zu ermöglichen, wurde stets das Profil entsprechend Kurve (a) zugrundegelegt.

Bekanntlich entspricht die adsorbierte Menge der Fläche zwischen der Adsorptivfront und diesem "Diffusionsprofil". Bei der praktischen Auswertung wird dieses Profil durch eine senkrechte Gerade entsprechend einem verschobenen Startzeitpunkt ersetzt, welcher sich aus einem flächengleichen Rechteck zur Fläche zwischen der Ordinaten- und Abszissenachse, dem Sättigungswert und dem Diffusionsprofil ergibt.

Diese Startverschiebung selbst war im wesentlichen durch die Laufzeit im Gaswegsystem zwischen Adsorptivhahn ($t = 0$) und Detektor gegeben und deshalb nur geringfügig vom eigentlichen Diffusionsverhalten abhängig. Es kann daher angenommen werden, daß es keinen großen Fehler bedeutet, wenn diese Startverschiebung auf andere Adsorptive übertragen wird.

Abb. 24 zeigt die Adsorption und den Beginn der isothermen Desorption von CO_2 bei 320 K an Aluminiumoxid, das bei 760 K aktiviert wurde. Das Diffusionsprofil des Blindversuchs entsprechend Kurve (a) aus Abb. 23 ist gestrichelt eingezeichnet.

In der darüberliegenden Kurve ist die Messung der Temperaturdifferenz ΔT längs der Probe dargestellt.

Bei (a) würde die Front ohne Adsorption durchbrechen. In der ΔT -Kurve erscheint dort ein sehr kleiner negativer Peak, der davon herrührt, daß das dicht vor dem Probenbett liegende Referenzthermoelement 2 (vgl. Abb. 2) bei beginnender Adsorption durch Wärmeleitung gering erwärmt wird und damit eine Abkühlung des Meßthermoelementes 1 vorgetäuscht wird.

Der Anstieg der ΔT -Kurve erfolgt etwas später, aber für die gleiche Zeitdauer (a'... b') wie das Fortschreiten der Adsorptionsfront innerhalb des Probenraumes (a ... b) ⁺⁾ .

Die Tatsache, daß der Anstieg nahezu linear verläuft, zeigt an, daß die Registrierung einer irgendwo im Praubenraum entstehenden Wärmemenge nicht vom Abstand des Entstehungsortes zum Meßthermoelement am Ende der Probenzone abhängt. Bei einer Ortsabhängigkeit müßte der Anstieg anfangs mit deutlich flacherer Steigung beginnen, da die Wärmeentwicklung bei größter Entfernung von der Meßstelle zuerst einsetzt. Die geringfügige, entgegengesetzte Krümmung am Ende des Anstiegs rührt vermutlich von einer beginnenden Abkühlung her.

⁺⁾ Laufzeiten zwischen Probe und Detektor sind eliminiert.

Eine Zonenabhängigkeit der Temperaturmessung, wie sie in einer anderen DTA-Apparatur mit gepulster Substanzeingabe gefunden wurde (85), kann daher in erster Näherung beim vorliegenden Versuch ausgeschlossen werden.

Es war jedoch nicht Ziel dieser Arbeit, den TPD-Reaktor als Strömungskalorimeter zu optimieren und alle störenden Effekte im Detail vorab zu untersuchen. Es sollen daher einige Ergebnisse aus anderen Arbeiten mit ähnlichem Aufbau bei der qualitativen Diskussion der ΔT -Experimente herangezogen werden.

Der Wärmetransport vom Entstehungsort im Katalysatorbett zur Meßstelle erfolgt überwiegend durch Wärmeleitung im Schüttgut und nicht durch Konvektion über das Trägergas. Dies zeigen auch Untersuchungen an einem im Prinzip ähnlich gestalteten, rohrförmigen Reaktor, wonach die gemessene Temperaturerhöhung weder von der Größe der Trägergasgeschwindigkeit noch von ihrer Richtung abhängt (85). Die Unabhängigkeit der ΔT -Messung von der Strömungsgeschwindigkeit wurde auch in einem anderen einzelligen DTA-Gerät nachgewiesen (86,87). Ein ähnliches Ergebnis läßt sich auch für die hier benutzte Apparatur indirekt herleiten. Die Kontaktzeit des Trägergases im vorliegenden Reaktor im Zwischenkornvolumen des Katalysators beträgt etwa 2 sec. Die Zeit zur Ausbildung des kleinen negativen Peaks in der ΔT -Kurve zwischen a und a' in Abb. 24 ist etwa 5-6 mal größer. Würde der Wärmetransport überwiegend durch Trägergaskonvektion zum Meßthermoelement erfolgen, dürfte dieser negative Peak erst gar nicht erscheinen, da sich die rasche Erwärmung der ersten Probenzone innerhalb von 2 sec beiden

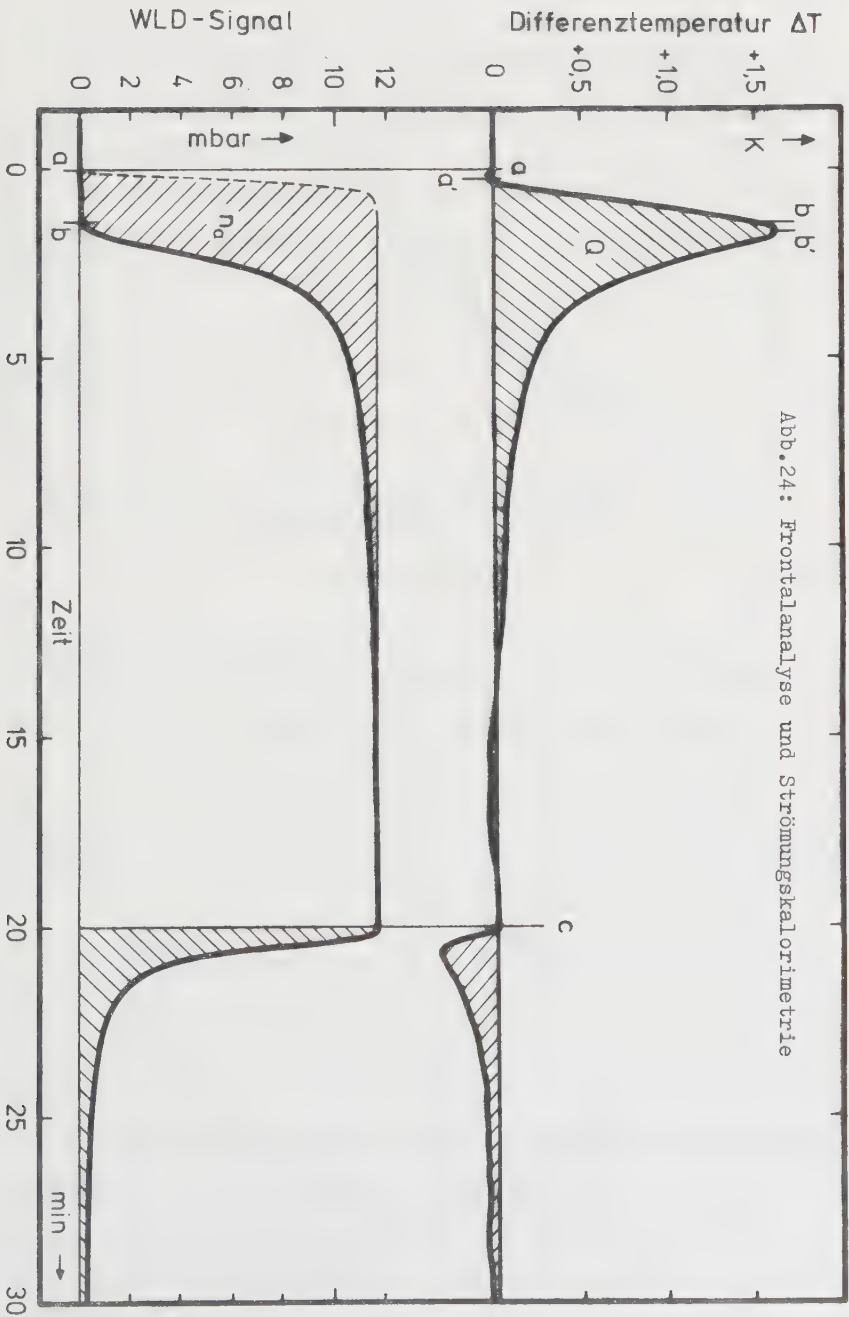


Abb.24: Frontalanalyse und Strömungskalorimetrie

Thermoelementen mitteilen würde.

Da die Wärmeenergiebilanz im Katalysator durch den wesentlichen langsamer ablaufenden Prozeß der Wärmeleitung bestimmt ist, ist die Verfälschung der Differenztemperaturmessung durch den von Anfang an einsetzenden Wärmeverlust an die anders temperierte Umgebung während der Laufzeit der Adsorptivfront im Katalysator für die Dauer von 1-2 min noch gering, wie bereits oben aus der Kurvenform geschlossen wurde.

Die scharfe Ausprägung des ΔT -Peaks zeigt an, daß nahezu die gesamte Adsorptionswärme bis zum Frontdurchbruch, also in der genannten kurzen Zeitspanne freigeworden ist.

Es folgt eine Abkühlungsphase, die durch restliche Adsorption nur noch gering beeinflusst wird und nach mehr als 10 min in einer von außen durch thermostatische Regelung eingetragenen Schwankung von ca. $\pm 0,05$ K untergeht.

Die isotherme Desorption beginnt bei (c) und ist entsprechend mit einem negativen ΔT -Peak verbunden.

In Abb. 25 ist der Abfall der ΔT -Kurve nach Erreichen des Maximums mit logarithmischer Ordinate aus einem gleichartigen Versuch aufgetragen, bei dem die Schwankung der Basislinie für den ΔT -Peak geringer war als in Abb. 24. In diesem Experiment konnte etwa von einer Unsicherheit von $\pm 0,03$ K ausgegangen werden. Diese Fehlerbreite ist bei allen Meßpunkten ab einer Adsorptionsdauer von 4,5 min eingezeichnet. In der logarithmischen Darstellung wächst diese konstante Breite an.

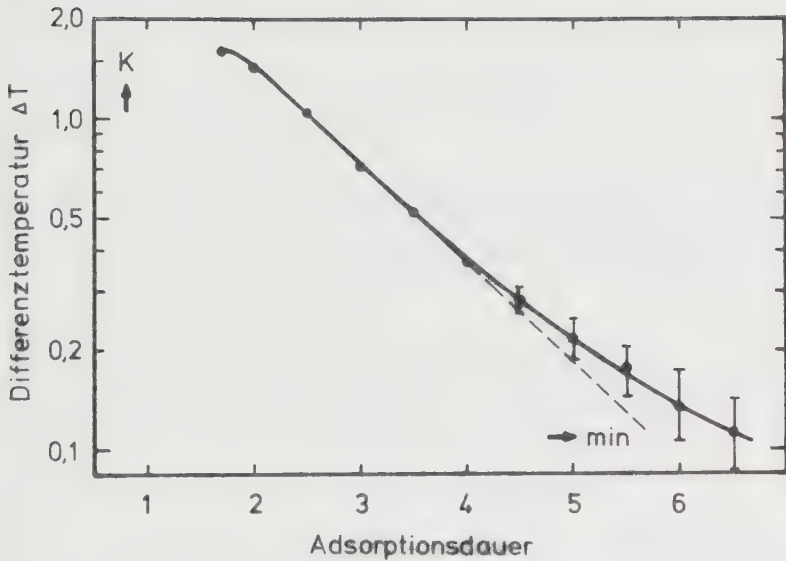


Abb.25: Abfall der Differenztemperatur nach Frontdurchgang

Eine Gerade in diesem Diagramm bedeutet einen exponentiellen Abfall der Temperaturdifferenz innerhalb der Probe gemäß dem Newton'schen Abkühlungsgesetz, d.h. als ob nach Durchbruch der CO_2 -Front keine Wärmeentwicklung durch Adsorption mehr stattfinden würde.

Tatsächlich zeigt die geringfügige Abweichung der gemessenen Kurve nach oben außerhalb der Fehlergrenze, daß nach etwa 5 min Adsorptionsdauer, im Einklang mit dem Ergebnis der Frontalanalyse wie in Abb. 24, nur noch geringe Wärmebeiträge durch Adsorption zu erwarten sind, weil der Sättigungswert schon fast erreicht wird.

Die Fläche unter der ΔT -Kurve, also das Integral

$$Q := \int_a^c \Delta T \, dt$$

sollte unter diesen Bedingungen proportional zur freigewordenen Adsorptionswärme sein (85,88).

Bezieht man diesen Wert auf die adsorbierte Menge n_a , die sich aus der Fläche zwischen dem Durchbruchprofil einer inerten und der adsorbierten Substanz ergibt, so ist die Größe

$$\tilde{H} := \frac{Q}{n_a} = \frac{1}{n_a} \int_a^c \Delta T \, dt$$

der molaren Adsorptionswärme ΔH proportional.

Die Kalibrierung solcher Strömungskalorimeter kann prinzipiell durch Zuführen bekannter elektrischer Wärmeleistungen aus einer im Katalysatorbett befindlichen Heizdrahtwicklung vorgenommen werden (86,87).

Dabei wäre aber zu untersuchen, inwieweit durch Anwesenheit des metallischen Leiters die Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit im Probenbett verändert wird.

Deshalb ist schon vorgeschlagen worden, die Kalibrierung durch eine auf dem Katalysator stattfindende Reaktion vorzunehmen, deren Wärmetönung bekannt ist (85,89).

Dabei darf jedoch die irreversible Adsorption von Reaktanden oder Produkten die Wärmebilanz nicht verfälschen, was im vor-

liegenden Fall nicht auszuschließen ist.

Stattdessen könnte auch ein Adsorptionsprozeß selbst zur Kalibrierung benutzt werden.

Um wirklich zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, müßte zuvor die Adsorptionswärme am absolut gleich präparierten Katalysator unter möglichst ähnlichen Versuchsbedingungen ermittelt werden.

Da dies mit erheblichem experimentellen Aufwand verbunden gewesen wäre und nicht Ziel dieser Arbeit die Entwicklung eines Strömungskalorimeters war, wurde darauf verzichtet.

Im übrigen hätte die Apparatur für jede der benutzten Adsorptionstemperaturen separat kalibriert werden müssen, denn Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität des Gesamtsystems, bestehend aus Reaktor, Katalysator, Thermoelementen, Trägergas etc. sind temperaturabhängig (88).

Stattdessen dienten die Messungen zur Ermittlung von Relativwerten innerhalb vergleichbarer Versuchsreihen.

5.1.2.2. Adsorptionsmessungen

Aus der Frontalanalyse lassen sich in bekannter Weise Adsorptionsisothermen bestimmen (90,91). Prinzipiell sind dazu gravimetrische Messungen wegen der höheren Genauigkeit vorzuziehen. Deshalb wurden hier keine systematischen Versuchsreihen durchgeführt.

Abb. 26 zeigt Adsorptionsisothermen für CO_2 bei den beiden Vorbelegungstemperaturen $T_v = 370 \text{ K}$ und 470 K ($T_a = 760 \text{ K}$). Die verhältnismäßig große Streuung der Meßwerte resultiert aus zwei Gründen. Erstens entstammt jede Isotherme nicht einem einzigen Versuch, bei dem der Adsorptionsdruck schrittweise erhöht wurde, sondern es wurden die zufällig bei vielen Vorbelegungsprozessen zu TPD-Experimenten auf Oxiden mehrerer Chargen mitgemessenen Werte zusammengetragen. Zweitens ist die Frontalanalyse bei sehr kurzen Durchbruchzeiten nicht sehr genau.

Wie aus Abb. 24 im Frontaldiagramm zu erkennen ist, beträgt die Durchbruchzeit selbst bei der niedrigsten Adsorptionstemperatur von 320 K nur rund $2,5 \text{ min}$, wovon die Durchbruchzeit des inerten Gases, die sich aus einem zum Diffusionspro-

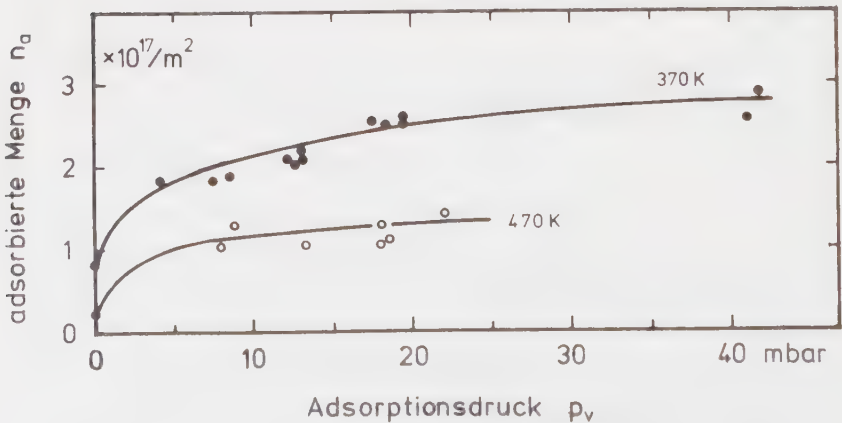


Abb.26: Adsorptionsisothermen für CO_2

Parameter: Adsorptionstemperatur

fil flächengleichen Rechteck zu 0,84 min bei 45 ml/min (0,96 bar, 0°C) ergibt, noch abzuziehen ist. Die Zeitskala im Diagramm beginnt mit dem Moment des Umschaltens des Hahnes auf den beladenen Trägergasstrom.

Die in den Isothermen bei $p_v = 0$ eingezeichneten Punkte sind die aus der Thermodesorption berechneten Werte $n_d(T_v)$.

Die aus der Strömungskalorimetrie ermittelten zugehörigen Wärmetönungen in Abhängigkeit vom Adsorptionsdruck bei $T_v = 370$ K sind in Abb. 27 dargestellt. Auch hier ist die Streuung wegen der aus vielen Versuchen zusammengetragenen Werte überdurchschnittlich groß. Qualitativ verläuft die Kurve ähnlich wie die Adsorptionsisotherme, wie zu erwarten war.

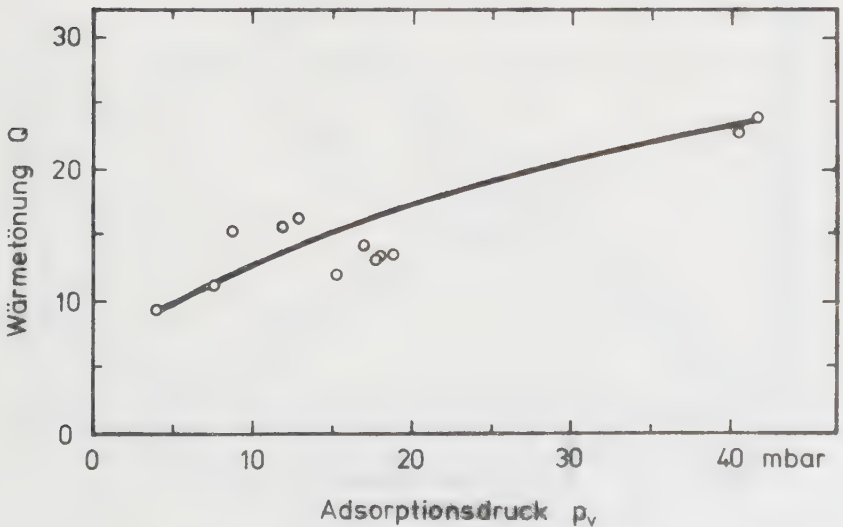


Abb.27: Wärmetönung in Abhängigkeit von Adsorptionsdruck

Damit stellt sich die Frage nach dem quantitativen Zusammenhang zwischen adsorbierter Menge n_a und Wärmemenge Q .

Für vorgegebene Aktivierungs- und Vorbelegungstemperatur ist er im abgetasteten Belegungsbereich im Rahmen der Meßgenauigkeit linear.

Dieses Ergebnis ist in Abb. 28 für drei verschiedene Aktivierungstemperaturen $T_a = 570, 760$ und $900/940$ K dargestellt bei einheitlicher Vorbelegungstemperatur 370 K und mit ausgewählten Versuchsreihen.

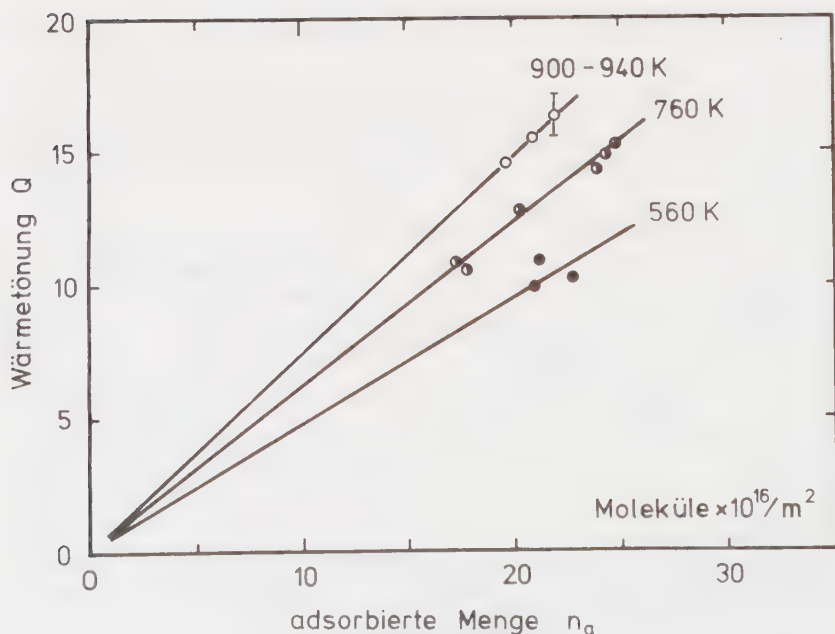


Abb.28: Wärmetönung in Abhängigkeit von der adsorbierten Menge
Parameter: Aktivierungstemperatur

Die Steigung der durch den Ursprung gehenden Geraden ergibt die der Adsorptionswärme proportionale Größe $\tilde{H}$, die damit in dem gemessenen Bereich unabhängig von der Belegung n_a ist.

Die Abhängigkeit der Größe $\tilde{H}$ von der Aktivierungstemperatur ist in Abb.29 dargestellt und zeigt den erwarteten Verlauf, d.h. daß die bei höheren Temperaturen aktivierte Oberfläche die höhere Adsorptionswärme besitzt.

Es liegen zu wenig Einzelwerte bei den beiden hohen Aktivierungstemperaturen 900 und 940 K vor, um gesicherte Aussagen über die Streuung der Meßwerte zu machen und um festzustellen, ob die Kurve hier ihr Maximum durchläuft.

Lazu ist die Analyse der beiden in den Quotienten $\tilde{H}$ eingehenden Größen Q und n_a interessant.

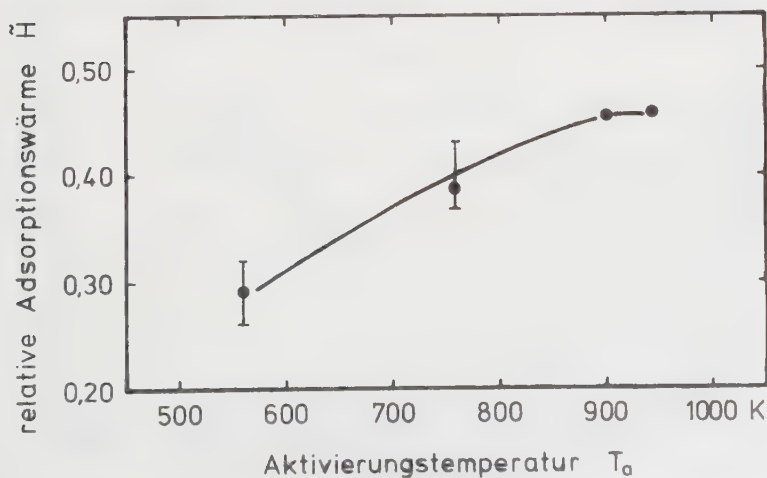


Abb.29: Relative Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Aktivierungstemperatur

Der Verlauf der Wärmetönung Q , dargestellt in Abb. 30 für zwei Vorbelegungstemperaturen 370 K und 470 K, läßt in beiden Fällen ein Maximum im Bereich zwischen 900 und 940 K erkennen (gemessen etwa bei Standardadsorptionsdruck).

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß ein Vergleich der Werte beider Kurven untereinander nicht das wahre Verhältnis der Wärmetönung der beiden Vorbelegungstemperaturen wiedergibt, weil zu jeder Reaktortemperatur eine andere Kalibrierungskonstante gehört.

Hinweise darauf gab ein Vergleich der Meßwerteverhältnisse, die sich in den beiden Reaktorexemplaren aus Duran und Quarz

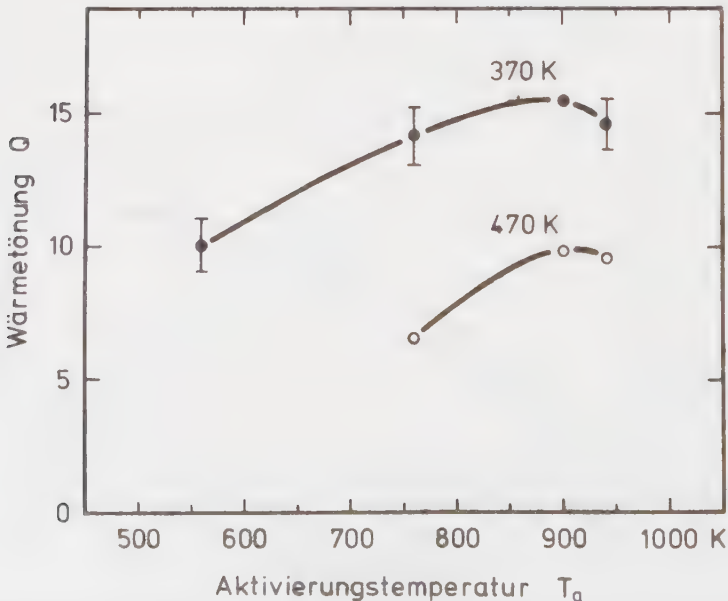


Abb.30: Wärmetönung in Abhängigkeit von der Aktivierungstemperatur. Parameter: Adsorptionstemperatur

um fast 15% bei Änderung der Reaktortemperatur unterscheiden konnten.

Die adsorbierte Menge n_a ändert sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht mit der Ausheiztemperatur. Dies gilt für beide Vorbelegungstemperaturen.

Lemnach beschreibt in diesem Falle der Verlauf der Wärmetönung bereits den Gang der Adsorptionswärme.

Jede der derart bestimmten relativen Adsorptionswärmen stellt jedoch einen über alle Zentrenarten mit deren Häufigkeitsverteilung und Energiespektrum gemittelten Durchschnitt dar. Dazu trägt auch der kleine, aber stark gebundene Anteil mit höherer Adsorptionswärme bei, der durch die Thermodesorption erfaßt wird. Deshalb kann der bei großer Bedeckung gemittelte Wert der Adsorptionswärme nicht mit der isothermen Adsorptionswärme gleichgesetzt werden, die sich aus den beiden Isothermen berechnen ließe.

Wie noch gezeigt wird (Abb.46), nimmt die thermisch desorbierte Menge n_d als Funktion der Aktivierungstemperatur einen ähnlichen Verlauf wie $Q(T_g)$ und $\tilde{H}(T_a)$, und zwar für $T_v = 370$ K mit einem noch deutlicher ausgeprägten Maximum bei $T_a = 900$ K. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen anderer Autoren (1,24,40,43,81-83,92), daß bei 870 ... 920 K ein Maximum der Adsorptionskapazität für CO_2 und andere Adsorbentien erreicht wird. Auf die Deutung wird in der Diskussion näher eingegangen.

Schließlich ist noch der Einfluß der Vorbelegungstemperatur

auf die adsorbierte Menge in der Adsorptionsisobaren beim Standardwert des Adsorptionsdruckes von $p_v = 12$ mbar für das bei 760 K aktivierte Oxid in Abb. 31 dargestellt.

Zum Vergleich ist außerdem die Kurve zusätzlich eingezeichnet, die den thermodesorbierten Mengen nach 17 h isothermer Desorption entsprechen. Im Abschnitt 5.1.3.2. wird darauf näher eingegangen.

In beiden monoton abfallenden Kurven ist eine Schulter bei etwa 400 K zu erkennen. Hier wird die Vermutung nahegelegt, daß bei Temperaturerhöhung von 370 auf 470 K bevorzugt bestimmte Adsorptionsstrukturen abgebaut werden. Dies konnte in IR-Untersuchungen bestätigt werden, wie noch später gezeigt wird.

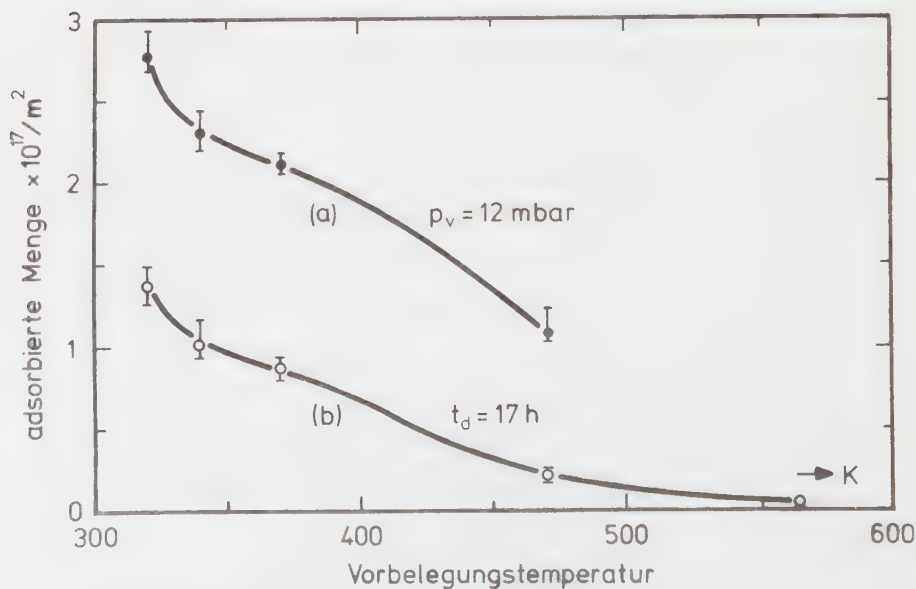


Abb. 31. Adsorptionsisobare (a) und thermisch desorbierte Menge (b)

5.1.3. Thermodesorption

5.1.3.1. Einflüsse der Vorbehandlung

Es werden zunächst die Einflüsse aller wichtigen Parameter der Vorbehandlung vor der Thermodesorption, also der Aktivierung und der Vorbelegung, exemplarisch bei den Standardwerten für die Aktivierungstemperatur $T_a = 760 \text{ K}$ und für die Vorbelegungstemperatur $T_v = 370 \text{ K}$ untersucht.

5.1.3.1.1. Aktivierungsdauer

Die Aktivierungsdauer hatte im Bereich von $t_a = 1 \dots 3 \text{ h}$ praktisch keinen Einfluß auf die Ergebnisse.

Die Thermodesorption bis zur Aktivierungstemperatur konnte selbst als Reaktivierung für den nächsten Versuchszyklus angesehen werden, wenn auch die Adsorptionskapazität für die thermisch desorbierte Menge ab dem zweiten Versuchszyklus in der Regel geringfügig zurückging. Dieser Rückgang blieb aber innerhalb der Meßgenauigkeit (vgl. Abb. 32).

Wurde die gleiche Probe an Luft rehydratisiert und erneut - auch mehrfach - für $2,5 \text{ h}$ ausgeheizt, waren keine Unterschiede gegenüber der vorangehenden Versuchsreihe festzustellen.

5.1.3.1.2. Adsorptionsdruck

Wie der Adsorptionsdruck die thermodesorbierte Menge beeinflusste, ist in Abb. 32 dargestellt. Unterschiede im Druck können oberhalb 12 mbar, dem Standardwert für die übliche Vorbelegung, praktisch vernachlässigt werden ($T_v = 370$ K, $\tau_d = 17$ h).

Die Meßergebnisse bei Erstadsorption liegen insgesamt etwas höher, wie an den besonders gekennzeichneten Punkten zu sehen ist.

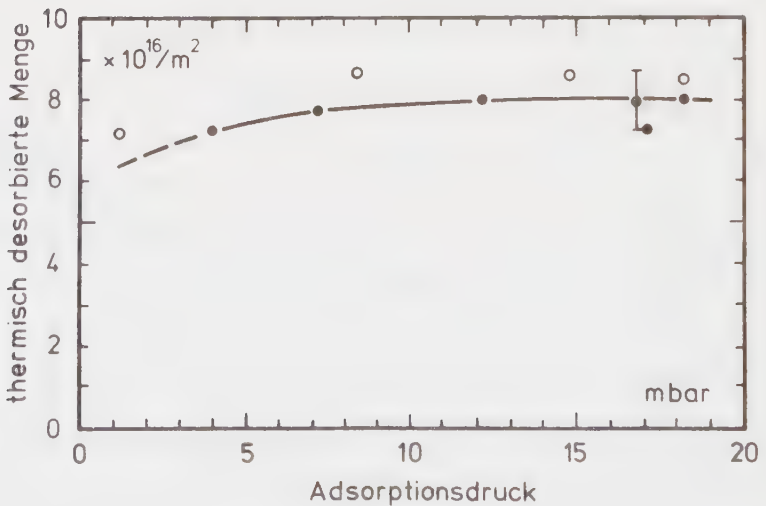


Abb.32: Thermodesorbierte Menge von CO₂ in Abhängigkeit vom Adsorptionsdruck

○ = Erstadsorption, ● = folgende Zyklen

5.1.3.1.3. Isotherme Desorptionsdauer

Die Dauer der isothermen Desorption beeinflusste dagegen die desorbierte Menge und die Spektren erheblich.

Abb. 33 zeigt den Zusammenhang mit logarithmischer Ordinate für die Vorbelegungstemperatur 370 K ($T_a = 760$ K, $p_v = 12$ mbar).

Danach können zwei Phasen unterschieden werden. Die erste endet nach ca. 17 h mit der Entfernung leichter gebundenen Materials. Darauf folgt eine zweite (gemessen bis 65 h), in der die Abnahme näherungsweise exponentiell verläuft (entsprechend

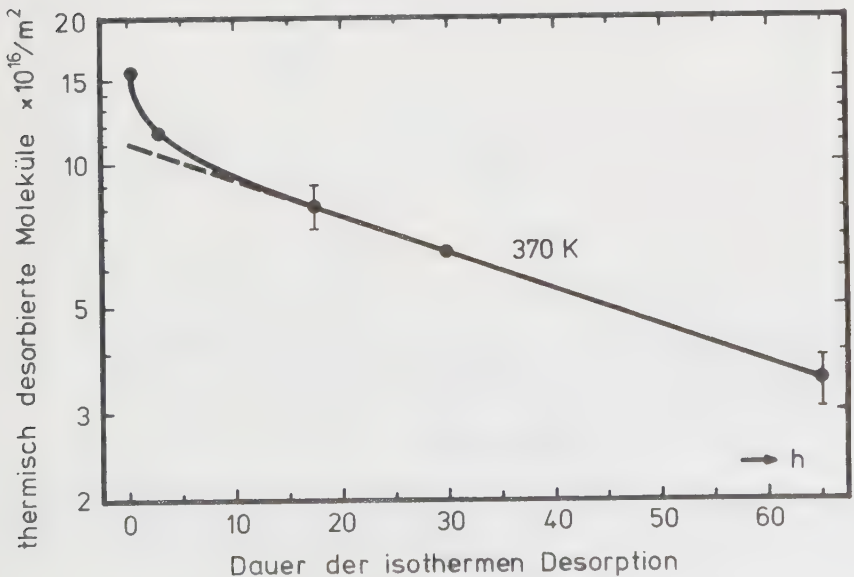


Abb.33: Thermodesorbierte Menge von CO_2 in Abhängigkeit von der isothermen Desorptionsdauer

einer Geraden bei logarithmischem Maßstab). Dies würde einer Desorptionskinetik 1. Ordnung bei einer von der Bedeckung unabhängigen Aktivierungsenergie der Desorption (bzw. Adsorptionseenthalpie bei ungestörter Readsorption) entsprechen.

Auch die Thermodesorptionsspektren, deren integrale Substanzmenge in Abb. 33 eingetragen sind, führen zu ähnlichen Schlüssen.

Abb. 34 zeigt den Vergleich zweier TPD-Versuche vom Anfang bzw. vom Ende der ersten Phase für Desorptionszeiten von 0,3 bzw. 17 h bei 370 K und einer Heizrate von ca. 20 K/min.

Nach kurzer isothermer Desorption befindet sich also noch außerordentlich viel CO₂ auf der Oxidoberfläche, das bereits bei niedriger Temperatur thermisch desorbiert wird.

Bei Verlängerung der isothermen Desorptionszeit wird im wesentlichen wie üblich der Peak von seiner Vorderflanke abgebaut, d.h. das leichter gebundene Material wird entfernt.

Insofern liefern Abb. 33 und 34 qualitativ gleichlautende Ergebnisse. Die sich verlangsamende Kinetik der isothermen Desorption kann mit der Zunahme der Aktivierungsenergie E bzw. Desorptionseenthalpie ΔH erklärt werden.

Bei Annahme einer Kinetik 1. Ordnung stellt die Steigung der Kurve in Abb. 33 bekanntlich die Geschwindigkeitskonstante der Desorption dar

$$k_d = Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Die Änderung des präexponentiellen Faktors Z kann dabei in der Regel gegenüber der Abnahme des exponentiellen Gliedes bei wachsender Aktivierungsenergie E der Desorption in einfacher Näherung vernachlässigt werden.

Der Verlauf der isothermen Desorption in der ersten Phase ist also ein Zeichen für die energetische Heterogenität der Oxidoberfläche in Bezug auf die Adsorption von CO_2 .

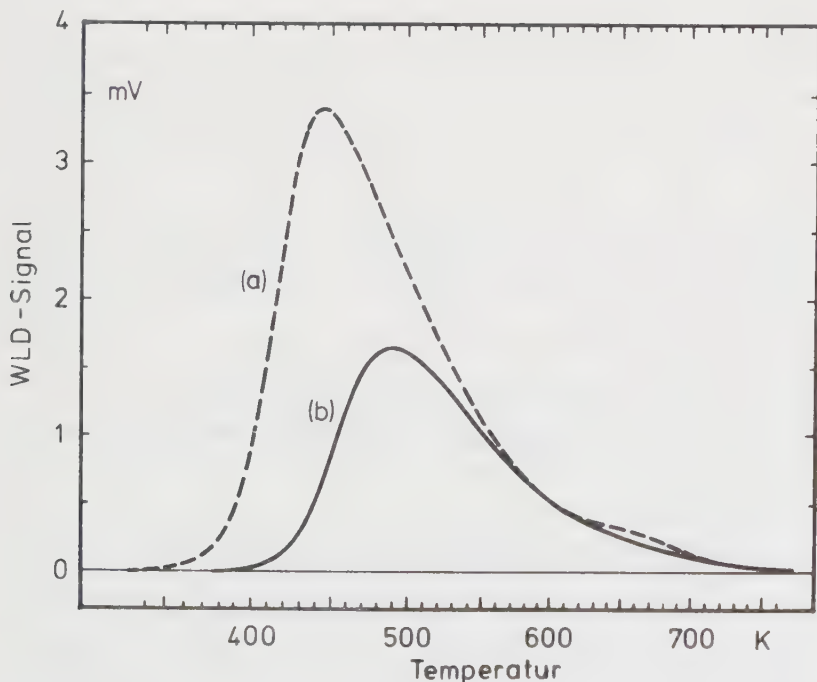


Abb.34: Thermodesorptionsspektren von CO_2 nach kurzer und mittlerer isothermer Desorption

Kurve (a): Isotherme Desorption 0,3h, Kurve (b): Isotherme Desorption 17h, Heizrate 20K/min, Vorbelegungstemperatur 370K

Die Verschiebung des Maximums zu höheren Temperaturen in den TPD-Chromatogrammen der Abb. 34 spiegelt den gleichen Sachverhalt wieder.

In Thermodesorptionsspektren besteht unter der Voraussetzung, daß Z nicht über viele Größenordnungen variiert, annähernd ein linearer Zusammenhang zwischen der Temperatur des Peakmaximums und der Aktivierungsenergie der Desorption bzw. Enthalpie der Desorption (58,59).

Geht man in Analogie zum Ergebnis der isothermen Desorption davon aus, daß die Thermodesorptionsspektren der Abb. 34 aus der Überlagerung mehrerer TPD-Peaks verschiedener Energie gebildet werden, so bedeutet der Abbau des Spektrums auf der Niedertemperaturseite die Abnahme der Besetzungsdichte der Zentren niedriger Aktivierungsenergie bei wachsender isothermer Desorptionszeit.

Noch aus einem anderen Grunde ergibt sich aus der Gestalt der Thermodesorptionsspektren, daß sie eine heterogene Oberfläche beschreiben.

Die Peakgestalt des Thermodesorptionsspektrums einer diskreten Energie ist von der Reaktionsordnung abhängig. Bei erster Ordnung ist sie asymmetrisch mit flacherer Vorderflanke, bei zweiter Ordnung ist sie nahezu symmetrisch (58). Das Auftreten von Readsorption verbreitert zwar die Peakgestalt, prinzipiell gilt aber ähnliches über das Verhältnis von Vorder- und Rückflanke bei Kinetik 1. Ordnung (9).

Die Thermodesorptionsspektren für CO_2 haben dagegen stets

Ähnliche Gestalt wie in Abb. 34 mit steiler Vorderflanke und flachem Tail. Dies entspricht der Überlagerung einer großen Zahl von Desorptionsspektren abnehmender Zentrenzahl bei wachsender Aktivierungsenergie der Desorption, wie sie schon bei anderen Adsorptiven mit einer solchen Verteilung $E(n_d)$ an Al_2O_3 gefunden wurde, z.B. für NH_3 (9), H_2O (64) und Pyridin (54), also mit stark basischen oder OH-Gruppen enthaltenden Molekülen.

Für CO_2 sind aus IR-Spektren bis zu 7 verschiedene Spezies bekannt (92), von denen die meisten in eigenen Untersuchungen am vorliegenden Oxid nachgewiesen werden konnten (Abschn. 5.1.5.).

Ihre Identifizierung in den Thermodesorptionsspektren jedoch gelang nicht. Grundsätzlich ist die Auflösung in der Thermodesorptionsspektroskopie verhältnismäßig begrenzt. Nach CARTER (59) beträgt sie für diskrete Energieverteilung ca. 20, sie geht bei einem Energiekontinuum jedoch bis auf 2,5 zurück. Ungestörtes Auftreten von Readsorption vergrößert zusätzlich die Halbwertsbreite (z.B. auf das Doppelte), wie CVETANOVIC et. al (9) in Modellrechnungen zeigten. Daß im vorliegenden Fall keine weiteren Einbußen durch Porendiffusion zu erwarten waren, wird im Abschnitt 5.1.3.2. näher erläutert.

In den Thermodesorptionsspektren von CO_2 konnte allerdings nach sehr kurzer isothermer Desorption bei ca. 660 K eine Schulter beobachtet werden (Abb. 34). Sie wurde jedoch bei der üblichen Desorptionszeit von 17 h völlig abgebaut.

Bei fortschreitender isothermer Desorption wird ein Thermodesorptionsspektrum also nicht nur von seiner Niedertemperaturseite her abgebaut, sondern es kann auch eine Beeinflussung auf der Hochtemperaturseite erfolgen.

Es muß also hier im Gegensatz zu den Verhältnissen im Hauptpeak eine andere, schnellere Kinetik bzw. ein anderer Desorptionsvorgang vorliegen, womit eine weitere Zentren- oder Adsorptionsart angezeigt wird.

Die Existenz dieser Hochtemperaturspezies dürfte im Zusammenhang mit der Vergiftung eines Zentrums für Olefinadsorption eine Rolle spielen, wie noch später gezeigt wird.

Abb. 35 zeigt die Entwicklung der Thermodesorptionsspektren in der zweiten Phase der isothermen Desorption. Kurve (a) gilt für 17 h, Kurve (b) für 65 h ist zum leichteren Vergleich der Peakgestalten mit doppelter Ordinatenhöhe eingezeichnet.

Die Heizrate betrug etwa 15 K/min (ein direkter Vergleich mit Abb. 34 ist deshalb nicht möglich).

Überraschenderweise wird das Spektrum nahezu gleichmäßig auf beiden Flanken abgebaut, jedenfalls viel gleichmäßiger, als es der Verschiebung des Maximums entspricht.

Der isotherme Abbau aller darin enthaltenen Spezies erfolgt also mit annähernd gleicher Geschwindigkeit im Bereich zwischen $\Theta \dots 3,5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ thermisch desorbiertem Moleküle.

Dies steht im Einklang mit der integralen kinetischen Aussage, die Abb. 33 enthält, beinhaltet jedoch eine modifizierte Inter-

pretation gegenüber der dort gegebenen Vermutung einer homogenen Oberfläche.

Daß tatsächlich keine homogene Oberfläche vorliegt, zeigt ein Experiment, bei dem die adsorbierte Menge nicht bei der Desorption durch Verlängerung der Zeit, sondern bei der Adsorption durch Beschränkung der Adsorptivmenge mit kleinem Druck $p_v = 0,15$ mbar und Abbruch vor Frontdurchbruch vorgenommen wurde.

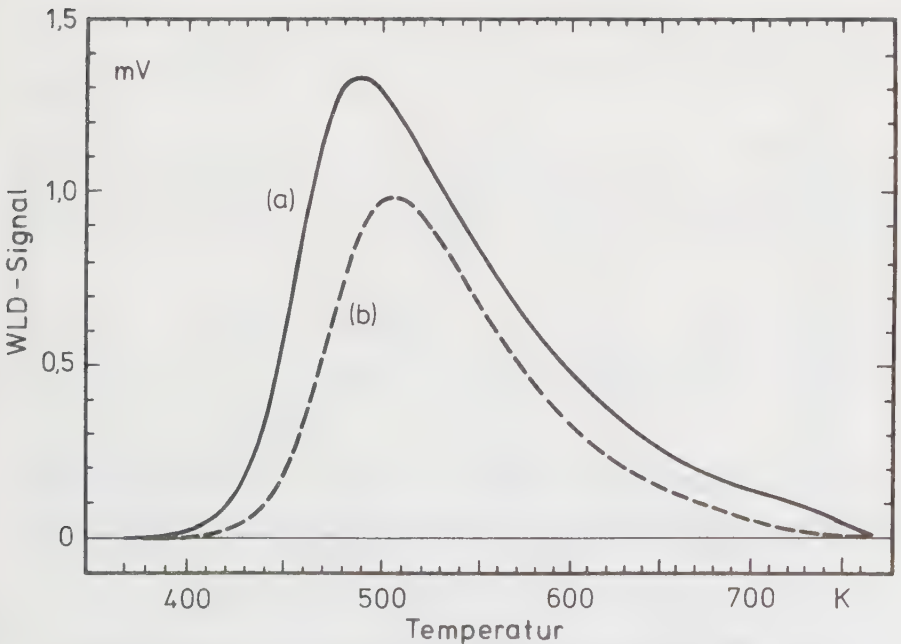


Abb.35: Thermodesorptionsspektren von CO_2 bei mittlerer und langer isothermer Desorption.

(a): Isotherme Desorption 17 h, (b): Isotherme Desorption 65 h, zwei überhöht. Heizrate 15 K/min, Vorbelegungstemperatur 370 K

Das zugehörige Thermodesorptionsspektrum, nach 0,1 h isothermer Desorptionszeit (und weiterer Desorption von 0,3 h bei Temperaturerniedrigung) aufgenommen, zeigt Kurve (a) in Abb. 36 im Vergleich zu Spektrum (b) mit normaler Adsorption, aber langer Desorption von 65 h (Erzeugung kleiner Bedeckung). Die Heizrate betrug wieder 15 K/min.

Bei Vorliegen einer homogenen Oberfläche müßte auch in Kurve (a) bereits kurz oberhalb der Vorbelegungstemperatur mit end-

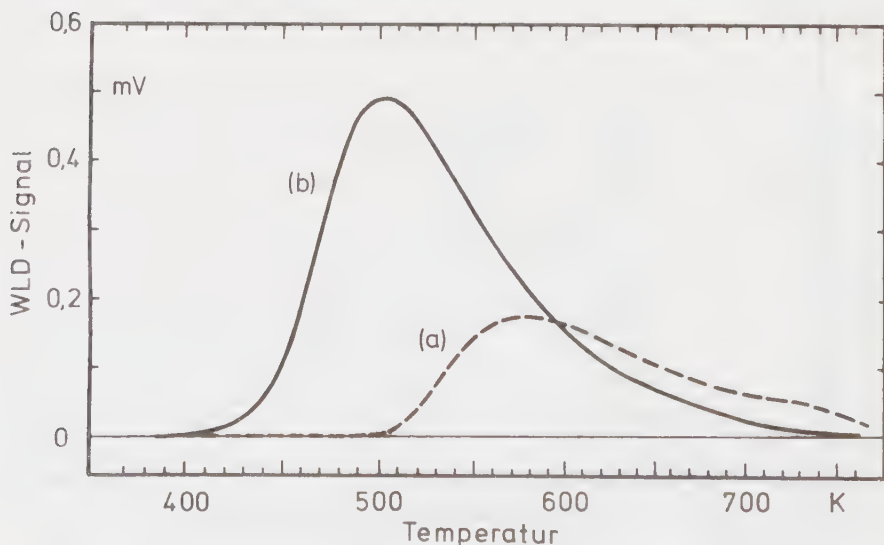


Abb.36: Thermodesorptionsspektren von CO_2 bei kleiner Belegung

(a): Adsorptionsdruck 0,15 mbar, kein Frontdurchbruch, isotherme Desorption 0,1 h, (b): Adsorptionsdruck 12 mbar, isotherme Desorption 65 h. Heizrate 15 K/min, Vorbelegungstemperatur 370 K

licher Rate desorbiert werden. Die Verschiebung um rund 100 K muß so interpretiert werden, daß bei unvollständiger Adsorption zunächst die Zentren größter Adsorptionswärme, die im Spektrum bei hohen Temperaturen erscheinen, besetzt werden.

Die für kurze isotherme Desorption charakteristische Schulter wird auch hier gefunden, wegen der geringen Bedeckung aber erst bei ca. 700 K.

Zu den nachfolgenden Untersuchungen wurde eine isotherme Desorptionszeit von 17 h vorgesehen. Offensichtlich war danach ein Bedeckungszustand erreicht, bei dem die Spektrenform und die Lage des Maximums nur noch gering von diesem Parameter abhing.

Ein geringfügiges Über- oder Unterschreiten von $t_d = 17$ h war demnach recht unkritisch, da die Abnahme nach der dargestellten Interpolationsgeraden (Abb. 33) mit etwa 1,7% /h erfolgte.

Bei einer Vorbelegungs-temperatur von 470 K, die ebenfalls für Vergiftungsexperimente gewählt wurde, darf angenommen werden, daß die erste Desorptionsphase noch eher beendet war.

Im Hinblick auf diese Ergebnisse wird der Ausdruck "irreversible" Adsorption nach Möglichkeit vermieden und es wird stattdessen von der thermisch desorbierten Menge gesprochen. Das ist der Betrag, der im Intervall von der Vorbelegungs-temperatur bis 760 K thermisch desorbierbar war ($t_d = 17$ h).

Wie später gezeigt wird, entspricht dieser Betrag nahezu der tatsächlich noch adsorbierten Menge, jedenfalls bei der Aktivierungstemperatur 760 K. (Kap. 5.1.3.2.2.).

5.1.3.2. Vorbelegungstemperatur

5.1.3.2.1. Desorbierte Mengen

Der wichtigste Parameter zur Variation der Vorbelegung ist die zur Adsorption und Desorption verwendete Temperatur.

Abb. 37 zeigt Thermodesorptionsspektren für vier Vorbelegungstemperaturen (320, 340, 370 und 470 K) bei einer Heizrate von ca. 2 K/min.

Alle Spektren haben die bereits bekannte strukturlose Form.

Die Hochtemperaturflanken der TPD-Chromatogramme für $T_V < 370$ K liegen insgesamt etwas niedriger als für $T_V \geq 370$ K, doch bewegt sich dieser Unterschied dicht an der Fehlergrenze, so daß aus diesem Ergebnis noch kein qualitativer Unterschied erkennbar ist.

Trägt man die sich aus den Flächen unter den Spektren der Abb. 37 ergebenden thermisch desorbierten Menge gegen die Vorbelegungstemperatur auf, so erkennt man in Abb. 38 wiederum eine Schulter zwischen 370 und 420 K wie in der Adsorptionsisobare in Abb. 31.

In Abb. 38 ist je eine Kurve für die übliche isotherme Desorptionsdauer von 17 h sowie für die verkürzte Dauer von 3 h im Vergleich gezeigt.

Beide Kurven sind jedoch keine Isobaren.

Die angegebenen Mengen stellen keine Gleichgewichtswerte für

verschwindenden Druck im thermodynamischen Sinne dar, wie die Untersuchungen in den vorangegangenen Abschnitten zeigen.

Zwar kann vermutet werden, daß jeder Meßwert wegen der außerordentlich langsam verlaufenden Desorption (vgl. Abb. 33) einem Quasigleichgewichtszustand für einen sehr kleinen Rest-

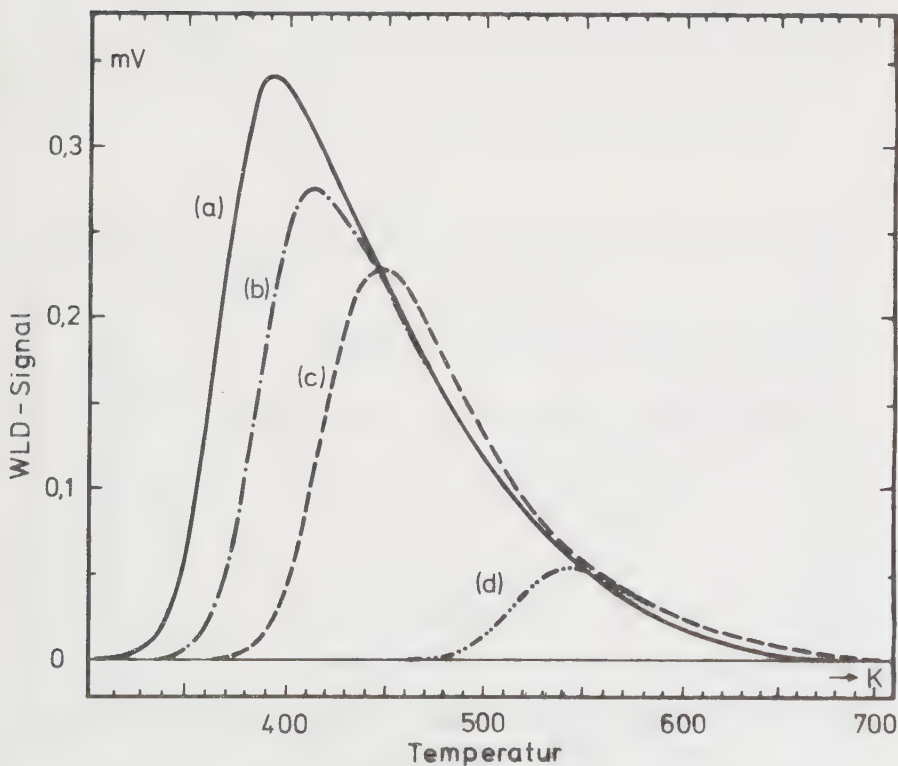


Abb. 37: Thermodesorptionsspektren von CO_2 bei verschiedenen Vorbelegungstemperaturen.

(a): 320 K, (b): 340 K, (c): 370 K, (d): 470 K, Heizrate 2 K/min.

druck in der Gasphase entspricht. So ist z.B. massenspektroskopisch für die Vorbelegungstemperatur 370 K größenordnungsmäßig nach 17 h noch 2 μbar ($3 \cdot 10^{-3}$ Torr) gemessen worden, doch ist dieser Restdruck bei einheitlicher Desorptionsdauer nicht für alle Temperaturen gleich.

Wird der Vorbelegungsprozeß gemäß den vorangegangenen Untersuchungen hinreichend genau definiert und eingehalten, so lassen sich dennoch reproduzierbare Belegungen auf der Oxidoberfläche einstellen. Der Fehler beträgt bei 370 K weniger als 10% (vgl. auch Abb. 32).

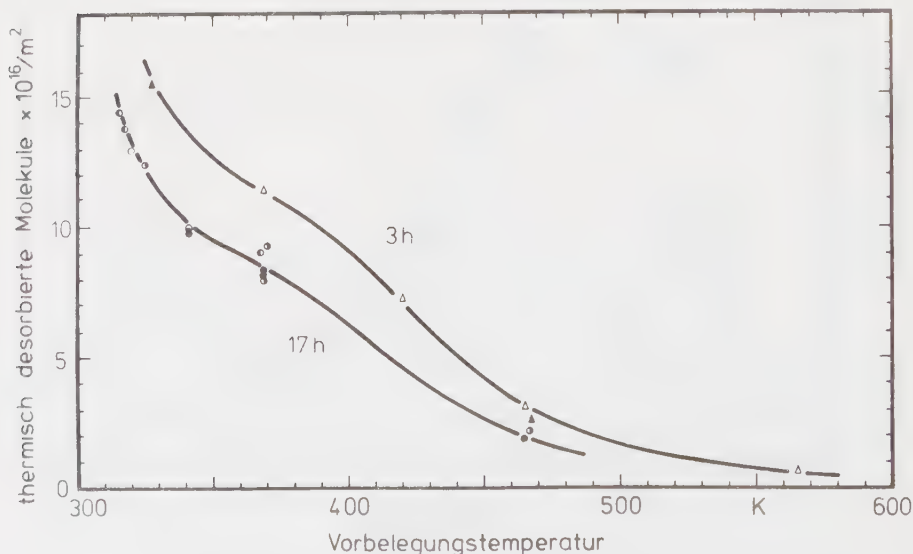


Abb. 38: Thermodesorbierte Menge von CO_2 in Abhängigkeit von der Vorbelegungstemperatur.

Parameter: Isotherme Desorptionsdauer

Diese aus den Chromatogrammflächen bestimmte Menge ist nicht von der Heizrate des Temperaturprogrammes abhängig, wie Abb. 39 für drei Vorbelegungstemperaturen im Bereich 1 ... 30 K/min zeigt.

Der logarithmische Abszissenmaßstab wurde in Anlehnung an die vorteilhafte Stufung der Heizraten für die im nächsten Abschnitt beschriebenen Experimente gewählt, und der logarithmische Ordinatenmaßstab ermöglicht einen direkten graphischen Vergleich der Fehlerbreite für unterschiedlich große Bedeckungen.

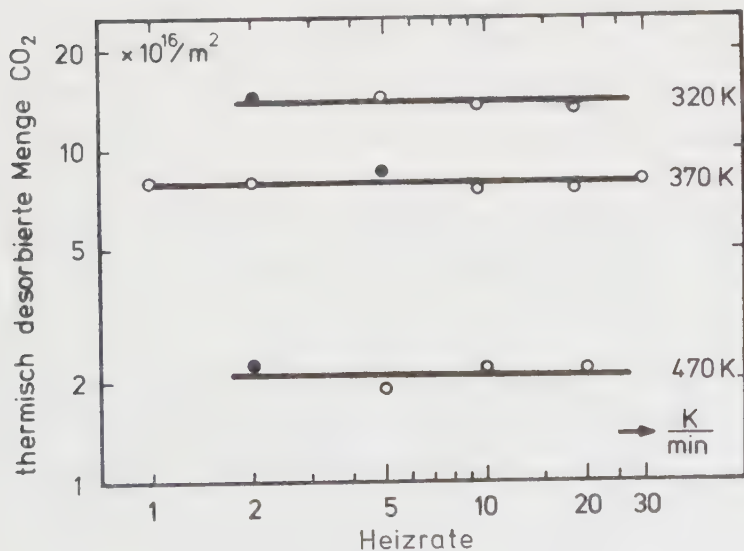


Abb. 39: Thermodesorbierte Menge von CO₂ in Abhängigkeit von der Heizrate

Parameter: Vorbelegungstemperatur 370 K und 470 K

Die Konstanz der thermisch desorbierten Menge auch bei hohen Heizraten war ein erstes Zeichen dafür, daß selbst bei einem nur wenige Minuten dauernden Temperaturprogramm ($\beta = 30 \text{ K/min}$) keine Hemmung der Desorption durch Diffusionsvorgänge in den Poren eintraten.

Die Folge davon wäre eine mit der Heizrate wachsende Deformation der Spektren gewesen. Daß dies nicht der Fall war, zeigt der folgende Abschnitt.

5.1.3.2.2. Aktivierungsenergien der Desorption

Unter günstigen experimentellen Bedingungen lassen sich aus der Lage und Gestalt der Banden von Thermodesorptionsspektren kinetische Größen errechnen.

Vereinfachte Theorien zur Auswertung der Spektren wurden von REDHEAD (58) und CVETANOVIC und AMENOMIYA (9) angegeben.

Ist die Trägergasströmungsgeschwindigkeit groß genug, so wird vom Detektor die resultierende Desorptionsrate von der Oberfläche (mit geringer Zeitverschiebung infolge der Laufzeit zwischen Reaktor und Detektor) angezeigt.

Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die charakteristische Pumpzeit, das ist in diesem Falle die Zeitkonstante für Ausspülvorgänge, sehr klein gegen die Programmdauer der Spektren ist. Im vorliegenden Fall betrug sie für den Ausspülvorgang von Luft aus dem Reaktor etwa 0,25 min und war damit um mindestens 2 Größenordnungen kleiner die Dauer der Temperaturprogramme bzw. die der Halbwertsbreite der CO_2 -Banden entsprechenden Zeit.

Auf homogenen Oberflächen besteht nach REDHEAD (58) bei vernachlässigbarer Readsorption folgender Zusammenhang zwischen der Temperatur T_m des Peakmaximums (maximale Desorptionsrate), der Heizrate b , der Aktivierungsenergie E der Desorption, dem Frequenzfaktor Z_n der Geschwindigkeitskonstanten der Desorption bei Kinetik 1. oder 2. Ordnung ($n = 1$ oder 2) und der Anfangsbelegung Θ_0 bei Programmbeginn:

$$(11) \quad \frac{E}{RT_m^2} = \Theta_o^{n-1} \cdot \frac{Z_n}{b} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \quad n = 1, 2$$

Nimmt man noch den Fall hinzu, in dem Desorption und Readsorption im Gleichgewicht stehen, so gilt nach CVETANOVIC und AMENOMIYA (9) eine qualitativ ähnliche Beziehung, bei der im wesentlichen anstelle des Ansatzes für die Geschwindigkeitskonstante der Desorption

$$k_d^{(n)} = Z_n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

der Kehrwert der Gleichgewichtskonstanten der Adsorption

$$\frac{1}{K} = \frac{k_d}{k_a} = Z^* \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

mit der Desorptionsenthalpie ΔH anstelle von E und dem Entropie-term Z^* anstelle des Frequenzfaktors Z_n eingeht.

Zur Berechnung der beiden Größen E (bzw. ΔH) und Z_n (bzw. Z^*) aus der Verschiebung der Temperatur T_m in Abhängigkeit von der gewählten Heizrate kann in Anlehnung an die logarithmische Schreibweise von CVETANOVIC und AMENOMIYA (9) für alle drei Fälle eine gemeinsame analytische Form der Gl. (11) angegeben werden (ein vierter Fall unter Einbeziehung der Diffusion ist im folgenden Abschnitt behandelt):

a) ohne Readsorption

$$(12) \quad \ln \frac{T_m^2}{b} = \frac{E}{R} \frac{1}{T_m} - \ln \frac{R}{E} Z_1 \quad n = 1$$

$$(13) \quad \ln \frac{T_m^2}{b} = \frac{E}{R} \frac{1}{T_m} - \ln \frac{R}{E} \Theta_o Z_2 \quad n = 2$$

b) mit Readsorption

$$(14) \quad \ln \frac{T_m^2}{b} = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T_m} - \ln \frac{R}{\Delta H} \cdot Z^* \frac{F}{V_s} (1 - \theta_m)^2 \quad n = 1$$

In Gl.(14) bedeutet F die Volumenströmungsgeschwindigkeit, V_s das Probenvolumen im Katalysatorbett und θ_m die Bedeckung im Peakmaximum.

Die Kriterien für die Grenzfälle verschwindender bzw. ungestörter Readsorption sind durch einen Vergleich der Kontaktzeit $\bar{t}/V_s$ mit der Geschwindigkeitskonstanten k_a der Adsorption in Gl. (15) bzw. (16) gegeben:

$$(15) \quad \frac{F}{V_s} \gg k_a \cdot (1 - \theta)$$

$$(16) \quad \frac{F}{V_s} \ll k_a \cdot (1 - \theta)$$

Da weder die Reaktionsordnung n noch die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption bekannt waren, sollen alle drei oben genannten Fälle gemeinsam behandelt werden.

Dies wird möglich bei Auftragung von $\log (T_m^2/b)$ gegen $1/T_m$.

Die Steigung liefert dann E bzw. ΔH , der Achsenabschnitt hat jedoch je nach Fall unterschiedliche Bedeutung. Er läßt sich einheitlich schreiben als

$$- \ln \frac{R}{E} P_n \quad \text{bzw.} \quad - \ln \frac{R}{\Delta H} P_3$$

$$(17) \quad P_1 = Z_1, \quad P_2 = Z_2 \theta_0, \quad P_3 = Z^* \frac{F}{V_s} (1 - \theta_m)^2$$

Die Bestimmung der Steigung und des Achsenabschnittes wird umso genauer, je größer der überstrichene Heizratenbereich ist, denn die Änderung von T_m als Funktion von b ist nur gering. Die Änderung der Ordinatenwerte ist im wesentlichen durch die Heizrate gegeben, so daß b zweckmäßig in logarithmisch äquidistanter Stufung verändert wurde.

Das experimentell erfaßbare Intervall für b war nach oben durch den Wahlbereich für Temperaturprogramme am Steuergerät auf 30 K/min und nach unten durch die Grenze der Empfindlichkeit des Wärmeleitfähigkeitsdetektors auf etwa 1 K/min beschränkt.

Bei hohen Heizraten wurde zur Verbesserung der Linearität des Programms in der Startphase der TPD-Kurven die Starttemperatur unter die Vorbelegungstemperatur gesenkt.

Bei niedrigen Heizraten war die experimentelle Grenze durch zwei Faktoren gegeben. Erstens sinkt die Desorptionsrate, d.h. der Partialdruck in der Gasphase, proportional zur Heizrate. Zweitens erhöht sich die Programmdauer, so daß sich langfristige Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit und der Basislinie des WLD störend bei der Ermittlung der genauen Lage des Peakmaximums bemerkbar machen.

Der dadurch erzeugte Fehler bei der Bestimmung von T_m wuchs also proportional zu $1/b^2$.

Die Ergebnisse von Versuchsreihen für vier Vorbelegungstemperaturen sind in Abb. 40 dargestellt. Aktivierungstemperatur war 760 K.

Die Ordinate ist logarithmisch geteilt. Auf der Abszisse sind im reziproken Maßstab $1/T_m$ die zugehörigen Temperaturen eingetragen.

Als Heizraten wurden exakt die bei T_m gemessenen verwendet. Die Fehler der Temperaturbestimmung T_m sind, soweit sie den Punktdurchmesser überstiegen, eingezeichnet. Sie betrugen bei hohen Heizraten ± 1 K, bei niedrigen konnten sie bis ± 3 K ansteigen.

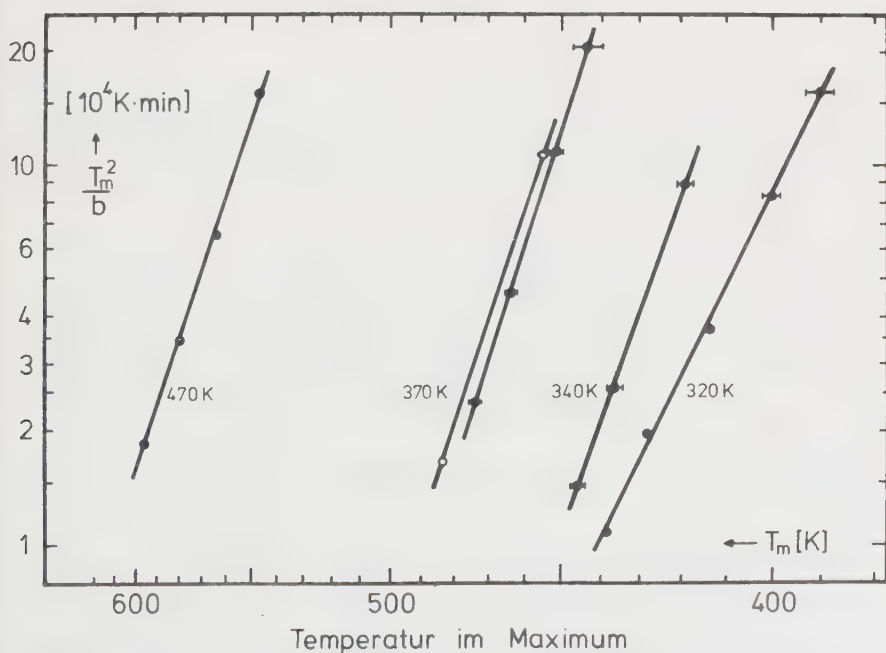


Abb. 40: Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desorption aus der Verschiebung der Peakmaxima bei Variation der Heizrate für CO₂ bei Vorbelegungstemperaturen 320, 340, 370 und 470 K

Wie das Diagramm zeigt, werden die erhöhten Fehlergrenzen bei niedrigen Heizraten (großen Ordinatenwerten) durchaus nicht von der Interpolationsgeraden in Anspruch genommen.

Die Geraden selbst wurden zur genaueren Bestimmung von E und Z durch Regressionsrechnung mit Hilfe eines programmierbaren Tischrechners (HP 97) angepaßt. Das Programm stellt eine Variante einer von der Fa. Hewlett-Packard zur Verfügung gestellten linearen Regressionsanalyse dar und wurde für das vorliegende Problem geringfügig abgeändert.

Die Zulässigkeit der linearen Regression auf die Größen $\lg T_m^c/b$ und $1/T_m$ sei noch kurz begründet.

Fehler in T_m^2/b konnten gegenüber denen in $1/T_m$ praktisch vernachlässigt werden, so daß ihre logarithmische Bewertung keine Rolle spielte.

Der von jeder Versuchsreihe abgetastete Temperaturbereich $2 \Delta T_m$ war so gering, daß noch eine nahezu lineare Bewertung der Fehler im reziproken Maßstab gelten konnte. Die Variation des Bewertungsfaktors betrug im äußersten Falle

$$\Delta T_m / T_m = \pm 6,3\%$$

Die Bestimmungsgleichungen (12)... (14) lassen sich nicht analytisch nach E (bzw. ΔH) auflösen. Man kann jedoch zeigen (9), daß der Fehler bedeutungslos ist, der bei Vernachlässigung der Änderung von E im logarithmischen Glied entsteht, wenn die Berechnung von E allein aus dem Koeffizienten von T_m^{-1} , d.h. aus den Steigungen der Abb. 40, vorgenommen wird.

Die Ergebnisse dieser Auswertung für E bzw. ΔH , die für alle drei Gln. (12) ... (14) identisch sind, sind in Abb. 41 in Abhängigkeit von der thermisch desorbierten Menge n_d aufgetragen.

Wie sich aus Blindversuchen der Reaktivierung des Oxids bis zu höheren Temperaturen ergab, kann davon ausgegangen werden, daß die bei $T_a = 760$ K oberhalb der Aktivierungstemperatur noch thermisch desorbierbaren Mengen vernachlässigt werden konnten. Außerdem zeigten diese Versuche, daß durch einen wiederholten Thermodesorptionsprozeß kein weiteres Material erfaßt wurde.

Daher kann davon ausgegangen werden, daß die thermisch desorbierte Menge näherungsweise der adsorbierten Menge gleichzusetzen und damit ein Maß für den Bedeckungsgrad θ_o ist.

Definiert man wie üblich den Bedeckungsgrad $\theta_o = 1$ bei Ausbildung der Monoschicht mit einem Platzbedarf, der sich aus der van der Waals-Konstanten b gemäß dem Ausdruck

$$(18) \quad A = 0,96 \left(\frac{b}{N_1} \right)^{2/3}$$

für CO_2 zu $A = 16,4 \text{ \AA}$ ergibt (93), so gilt für die Umrechnung zwischen n_d und θ_o :

$$\theta_o = 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ bei } 10^{16} \text{ Molekülen/m}^2$$

Abb. 41 bezieht sich demnach auf Bedeckungen bis maximal $\theta_o = 2,2 \cdot 10^{-2}$.

Die dort eingezeichneten vertikalen Fehlergrenzen wurden folgendermaßen festgelegt:

Abb.41 Mittlere Aktivierungsenergie für CO_2

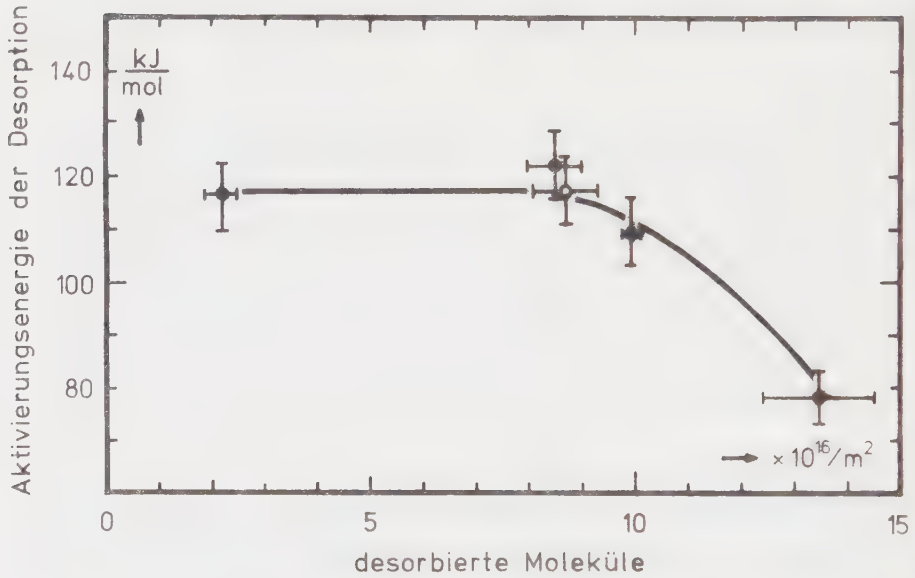
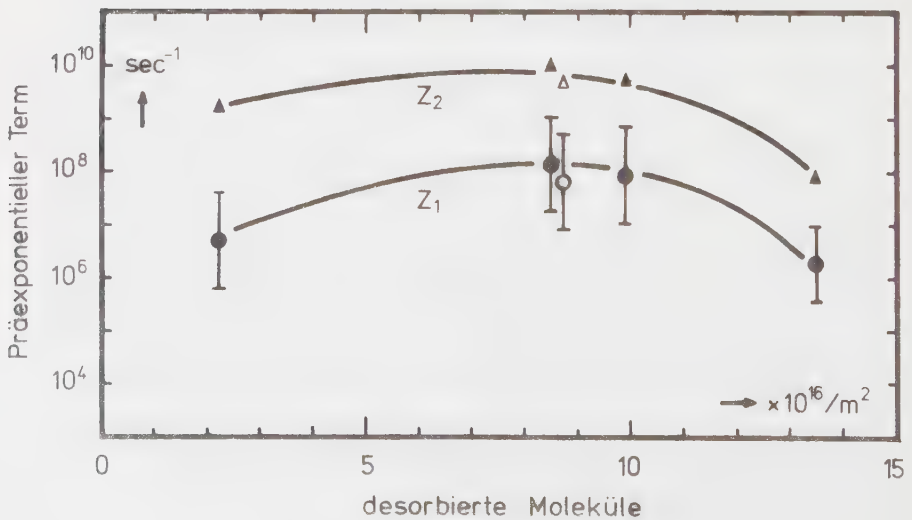


Abb.42 Präexponentieller Term



Es wäre unrealistisch, die Fehlergrenzen für T_m^{-1} in Abb. 40, besonders bei niedrigen Heizraten, für die Ermittlung von E aus der Steigung voll in Rechnung zu stellen, da die Meßwerte tatsächlich wesentlich geringer um die Geraden streuen. Es wurden daher Fehler in T_m^{-1} von der Größenordnung der eingezeichneten Punktbreite zugrunde gelegt.

Die horizontalen Fehlergrenzen in Abb. 41 entsprechen den gemessenen Schwankungen der Chromatogrammflächen für alle Heizraten.

5.1.3.2.3. Diskussion

Das Ergebnis aus Abb. 41 ist überraschend. Bei heterogenen Oberflächen wäre ein weiterer Anstieg der Aktivierungsenergie bei sinkender Belegung unterhalb $8 \cdot 10^{16}/m^2$ zu erwarten. Die Auswertemethode nach Gln.(11) - (14) ist streng genommen nur für homogene Oberflächen zulässig bzw. für diskrete Energieverteilung mit klar voneinander getrennten Peaks.

Dieser Fall liegt bei CO_2 offensichtlich nicht vor, und deshalb können die aus den Peakmaxima errechneten Energiewerte nur als Mittelwerte angesehen werden.

Da das Thermodesorptionsspektrum von CO_2 durch Superposition einer möglicherweise sehr großen Zahl von Banden eines Energiespektrums gebildet wird, die jeweils asymmetrisches Profil (bei 1. Ordnung) besitzen, ergibt sich die Mittellung des

Energiewertes nur indirekt über die Gewichtung mit der Zentren-
dichte als Funktion der Energie.

Die Maxima der Spektren (c) und (d) in Abb. 37, zu denen laut
Abb. 41 die gleiche Aktivierungsenergie gehören soll, liegen
indessen weit auseinander. Würde das Maximum für Spektrum (c)
($T_v = 370$ K) zu einem Peak diskreter Energie gehören, so würde
dessen Hochtemperaturflanke (bei Kinetik 1. Ordnung) bereits
nahezu dort enden, wo Spektrum (d) erst beginnt. Wenn man also
von der vereinfachenden Annahme ausginge, daß die Temperaturen
der Maxima der Spektren (c) und (d) proportional zu den zugehö-
rigen Mittelwerten der Energien wären, so stünde dies im
Widerspruch zum Ergebnis der Abb. 41.

Ein ähnlich überraschendes Ergebnis wie bei der Berechnung der
mittleren Aktivierungsenergie E aus der Thermodesorption im
Bedeckungsbereich $2 \dots 10 \times 10^{16}$ Molekülen /m² war schon bei
der isothermen Desorption etwa im gleichen Bedeckungsbereich
beobachtet worden (vgl. Abschn. 5.1.3.1.3.).

Die Kinetik der isothermen Desorption (Abb. 33) und der gleich-
mäßige Abbau des gesamten Thermodesorptionsspektrums (Abb. 35)
bei verlängerter Desorptionszeit deuteten zunächst ebenfalls
auf eine konstante Adsorptionswärme bzw. Aktivierungsenergie
der Desorption für die gesamte damit erfaßte Adsorptivmenge hin.

Daß es dennoch innerhalb dieses Bedeckungsbereiches eine energie-
tische Heterogenität der Oberfläche geben muß, hatte ein Ver-
gleich mit einem Thermodesorptionsspektrum gezeigt, dessen
kleine Belegung auf andere Art (nämlich bei der Adsorption) er-
zeugt worden war, denn es wurden ausschließlich die bei höheren

Temperaturen desorbierenden Zentren besetzt.

Die Konstanz von E trotz steigender Maximumtemperatur T_m muß bei Auswertung nach Gln.(11) - (14) Auswirkungen auf die Frequenzfaktoren haben. Nachfolgend sei deren Größe je nach verwendeten Modell besprochen.

Die Auswertung liefert bei Kenntnis von E bzw. ΔH in allen drei Fällen gemäß Gln.(17) eine gemeinsame Größe P_n , die in Abb. 42 als untere Kurve gegen die Belegung aufgetragen ist. Aus diesem "präexponentiellen Term" errechnen sich die Frequenzfaktoren nach Gln.(17) wie folgt:

1.) Desorption 1. Ordnung ohne Readsorption:

Die untere Kurve der Abb. 41 stellt zugleich den Verlauf des Frequenzfaktors Z_1 dar. Die eingezeichneten Fehlergrenzen sind aus denjenigen der Abb. 41 errechnet.

2.) Desorption 2. Ordnung ohne Readsorption:

Nach Division mit dem Bedeckungsgrad θ_0 (proportional zum Absissenwert n_d) ergibt sich ein gleichmäßigerer Verlauf im Bereich $10 \dots 2 \cdot 10^{16}/m^2$ mit erheblich größeren Werten für den Frequenzfaktor Z_2 . Die Fehler entsprechen denen von Z_1 .

3.) Desorption 1. Ordnung mit Readsorption im Gleichgewicht:

Da die Bedeckung im Peakmaximum stets kleiner als θ_0 ist, kann sie ebenso wie θ_0 gegen 1 vernachlässigt werden. Der verbleibende Faktor F/V_s hat selbst die Größenordnung

1 ... 0,5 sec (bezogen auf die Kontaktzeit im Zwischenpartikelvolumen des Katalysatorbettes) je nach Reaktortemperatur.

Die dimensionslose Größe Z^* nimmt daher im logarithmischen Maßstab nahezu den gleichen Verlauf wie die Kurve $Z_1 \cdot \text{sec}$. Sie beschreibt bekanntlich die Entropieänderung ΔS , da $Z^* = \exp(\Delta S/R)$.

Die derart berechneten Frequenzfaktoren Z_1 , Z_2 bzw. der präexponentielle Faktor Z^* sind wie die zuvor aus den Peakmaxima gewonnenen Energiewerte in unbekannter Weise gemittelte Größen. Verbergen sich hinter diesem Mittelwert z.B. Spezies verschiedener Reaktionsordnung, deren Gewichtung sich je nach Oberflächenbelegung verändern dürfte, so sind, wie der Vergleich von Z_1 und Z_2 als Beispiel zeigen mag, weder der zugehörige Meßwert noch der Kurvenverlauf aussagekräftig.

Abb. 42 sollte also nur als Diskussionsbeitrag zur oben zitierten und gelegentlich angewandten Auswertemethode verstanden werden.

Schließlich sei noch der Fall der diffusionsbestimmten Thermo-desorption besprochen. CVETANOVIC et al. (9) haben dazu ein Modell von qualitativem Aussagewert entwickelt, da sich dieses auf die Behandlung einer bestimmten vereinfachten Porengeometrie bezieht.

In diesem Falle könnte die Adsorptionswärme nach einem ähnlichen Verfahren ermittelt werden. Es würde jedoch anstelle von

$\ln (T_m^2/b)$ in Abb. 40 die Ordinatenwerte $\ln (T_m^{(2+\alpha)}/b)$ aufzutragen sein, wobei α gegeben ist durch die Temperaturabhängigkeit des KNUDSEN'SCHEN Diffusionskoeffizienten:

$$D_k \sim T^\alpha$$

Für α kann häufig 0,5 angenommen werden (9). Da die Änderung der Ordinatenwerte in Abb. 40, wie schon gezeigt, nur gering von Temperatur abhängen, ergeben sich trotz des abweichenden Exponenten von T_m in der Praxis innerhalb der Meßgenauigkeit gleiche Adsorptionswärmen wie in Abb. 41.

Die Bedeutung des Achsenabschnittes und eine Berechnung des Frequenzfaktors daraus ist in hohem Maße von der tatsächlichen Porengröße abhängig. Da keinerlei Informationen über die Gestalt der Poren und ihrer Verteilung vorlagen, soll darauf verzichtet werden.

Wenn auch die besprochenen Auswertemethode nach REDHEAD (58) u. CVETANOVIC et al. (9) für ihren eigentlichen Zweck, bei CO_2 Aktivierungsenergien der Desorption zu ermitteln, nicht zweifelsfreie Aussagen zulassen, so liefern sie einen anderen Hinweis.

Es muß angenommen werden, daß die Porendiffusion die Peakgestalt nicht wesentlich beeinflußt. Dies wurde folgendermaßen geschlossen.

Wie Abb. 40 zeigte, lagen die Meßwerte T_m jeder zusammengehörigen Versuchsreihe außerordentlich genau auf Geraden. Jedes dieser Maxima beschreibt einen - wenn auch in unbekannter Weise -

gemittelten Energiewert, der jedoch nicht von der Heizrate abhängig ist. Die Heizrate würde stets um mindestens eine Größenordnung verändert. Die Ablesegenauigkeit bei den hohen Heizraten entspricht mit etwa $\pm 1,5$ K zugleich der maximalen Abweichung von der Interpolationsgeraden. Bei $b = 20$ K/min bedeutet dies, daß die Lage des Maximums im Zeitmaßstab auf ca. ± 5 sec genau festliegt.

Wären der Peak und sein Maximum generell durch Transporthemmung in den Poren um deutlich mehr als 5 sec verschoben worden, so hätte dies eine mit der Heizrate zunehmende Abweichung der Halbpunkte von Geraden (am unteren Ende) in Richtung höherer Temperatur (Abszisse) bedeutet. Die gleiche Verschiebungsrichtung würde sich auch bei nicht ausreichender Pumprate, d.h. zu niedriger Trägergasgeschwindigkeit, ergeben.

Die Frage, ob Readsorption eine Rolle spielte, läßt sich in der Praxis nur schwer prüfen. Dazu müßte nach Gl. (14) bei konstanter Heizrate die Abhängigkeit von T_m von der Trägergasgeschwindigkeit F , d.h. von der Kontaktzeit, untersucht werden. Da F nur logarithmisch eingeht, ist für zuverlässige Aussagen eine Variation möglichst um 2 Größenordnungen erforderlich (9).

Einer so großen Änderung dieses Parameters sind jedoch enge experimentelle Grenzen gesetzt. Da sich die Meßgröße Partialdruck bei gegebener Desorptionsrate umgekehrt proportional zur Strömungsgeschwindigkeit F verhält, wäre aus Gründen der Empfindlichkeit nur eine Verringerung von F in Frage gekommen. Die Folge wäre eine diffusionsbedingte Verbreiterung der Peakgestalt im Rohrsystem beim Transport zum Detektor bei starker

Reduzierung von F. Auch wächst dann die Gefahr von Rückdiffusion anderer Gase aus der Atmosphäre vom Gaswegausgang (51,52) her.

In jedem Falle würde eine Reihe von Gerätekonstanten zugleich mitverändert, so daß eine sichere Beurteilung der Ergebnisse erschwert worden wäre. Dazu gehörten die Laufzeitverschiebung zwischen Desorptionszeitpunkt und Detektorsignal und andere Eichwerte im Detektor, so daß umfangreiche zusätzliche Untersuchungen notwendig gewesen wären.⁺⁾

Aus diesem Abschnitt bleibt folgendes festzuhalten:

Die Ergebnisse über die Adsorptionswärme bzw. Aktivierungsenergie aus den Untersuchungen über die Thermodesorption und die isotherme Desorption im Belegungsbereich $9 \dots 3 \cdot 10^{16}/\text{m}^2$ stimmen qualitativ miteinander überein und ergeben einen konstanten Wert.

Sie stehen jedoch im Widerspruch zu der Tatsache, daß bei Adsorption kleinerer Mengen offensichtlich ein kleinerer Teil der beteiligten Zentren bevorzugt belegt wird.

Auch der schnelle Abbau einer Schulter auf der Hochtemperaturflanke bei Beginn der isothermen Desorption zeigt, daß sich in der strukturlosen Form der Thermodesorptionsspektren von CO_2 möglicherweise mehrere Spezies verbergen, deren Desorption unterschiedlichen Mechanismen unterliegt. Eine Unterscheidung war mit Hilfe der Aktivierungsenergien der Desorption unterhalb einer Bedeckungsgrenze von $\theta = 1,5 \cdot 10^{-2}$ nicht möglich.

^{+) Nach Austauschergebnissen an Olefinen ist Readsorption sehr wahrscheinlich, möglicherweise sogar im Gleichgewicht (S.302)}

Eine Erklärung für den anomalen Verlauf der Aktivierungsenergie der Desorption könnte in der Existenz eines Zwischenzustandes für die Adsorption von CO_2 bei kleinen Bedeckungen liegen. Ein solcher, der eigentlichen Adsorption vorgelagerter Zustand kann zu einer starken Verbreiterung des Spektrums und zu einer Verschiebung des Maximums führen, wie King (94) gezeigt hat. Dabei können erhebliche Fehler in der Berechnung der Aktivierungsenergie der Desorption und des Frequenzfaktors aus dem Thermodesorptionsspektrum mit starken Abweichungen nach unten auftreten. So können z.B. der Wert für E und der Exponent von Z nahezu halbiert werden (94).

Diese Vermutung gilt vor allem für die Ergebnisse für E und Z bei $T_v = 470$ K. Dafür liegen weitere Anhaltspunkte aus der folgenden Untersuchung vor.

ROSYNEK (38) hat durch Entropieberechnungen aus Adsorptionsisothermen von CO_2 an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oberhalb 420 K, besonders bei kleinen Belegungen (wie sie bei TPD Voraussetzung sind), auf eine extreme Mobilität der adsorbierten Phase geschlossen, während er bei Temperaturen unterhalb 420 K, ebenfalls bei niedrigen Bedeckungen, eine starke Beweglichkeit ausschloß.

Dies wäre eine mögliche Erklärung für die niedrigen Werte für E und Z und den Verlauf der Kurve für verschiedene Z in Abb. 42.

5.1.3.3. Aktivierungstemperatur

Die Aktivierungstemperatur hatte entscheidenden Einfluß auf die Spektrengestalt bei CO_2 .

Bei steigender Ausheiztemperatur zwischen 570 K und 940 K sind zur Schaffung von Adsorptionszentren hoher Aktivierungsenergie, die bei der Thermodesorption in Betracht kommen, im wesentlichen zwei Prozesse von Bedeutung.

Erstens nimmt die Hydroxylgruppendichte monoton ab von etwa der Hälfte einer Monoschicht bei 570 K bis auf weniger als ein Viertel bei 940 K (15).

Zweitens werden, wie schon in der Einleitung ausführlich anhand des Oberflächenmodells von KNÖZINGER und RATNASAMY (15) dargelegt wurde, nach Unterschreiten der halben Monoschichtbedeckung bei steigender Dehydroxylierungstemperatur zunehmend durch "irreguläre" Kondensation von Hydroxylgruppen Sauerstoff-Mehrfachfehlstellen gebildet, wodurch koordinativ ungesättigte Al-Kationen als starke Lewis-saure Zentren exponiert werden. Die Konzentration von Mehrfachdefektstellen erreicht bei etwa 900-920 K ein Maximum, da es bei höheren Temperaturen wegen beginnender Beweglichkeit von Sauerstoffionen im Gitter zur Ausheilung energetisch extrem ungünstiger Fehlstellenkonstellationen kommt (15,81,83).

Abb. 43 zeigt im Vergleich zweier Thermodesorptionsspektren von CO_2 ($T_v = 370$ K, $b = 20$ K/min), daß das Fehlen von Mehr-

fachdefekten die Hochtemperaturflanke erheblich, so daß die Thermodesorption in Kurve (b) bereits bei 570 K beendet ist.

Der Hauptpeak wird davon scheinbar wenig beeinflusst.

Die Veränderung der Spektren bei höheren Aktivierungstemperaturen bis 940 K zeigen Abb. 44 für die Vorbelegungstemperatur 370 K und Abb. 45 für 470 K ($\beta = 15$ K/min).

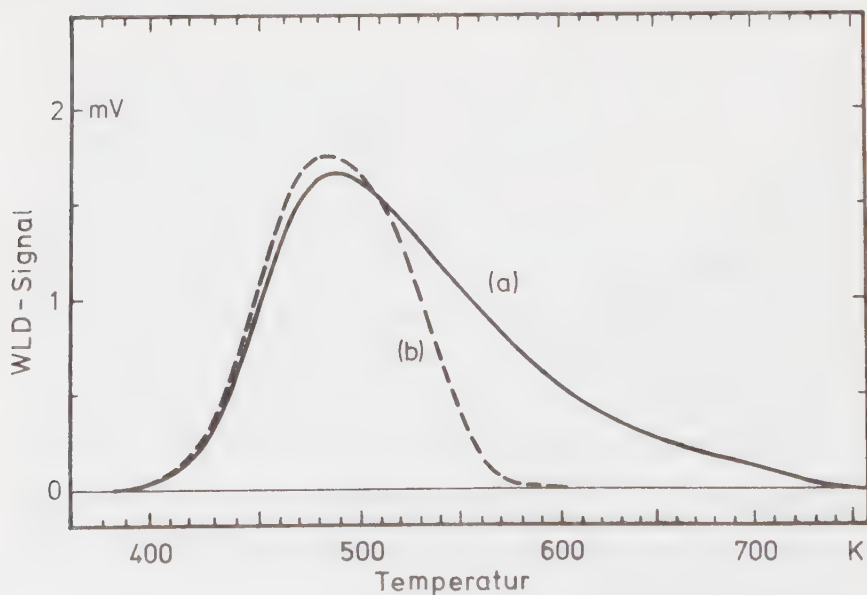


Abb.43: Thermodesorptionsspektren von CO_2 bei niedriger und mittlerer Aktivierungstemperatur

(a): 760 K, (b): 570 K, Vorbelegungstemperatur 370 K
Heizrate 20 K/min

In allen Spektren ist die in Abb. 43 angedeutete Korrelation zur Mehrfachfehlstellenkonzentration mit einem Maximum bei $T_a = 900$ K zu erkennen. Eine gewisse Ausnahme bildet lediglich der Bereich oberhalb 740 K, wo sich der Beginn eines separaten Hochtemperaturpeaks in der Kurve für $T_a = 940$ K andeutet.

Bei näherer Betrachtung aller Spektren aus Abb. 43-45 ergibt

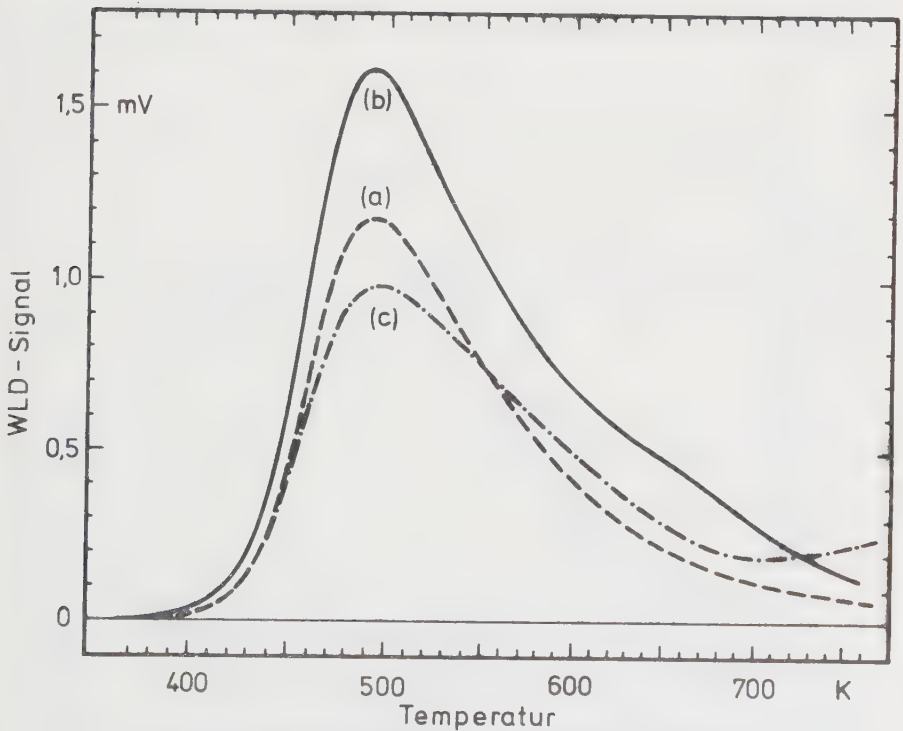


Abb.44: Thermodesorptionsspektren von CO_2 bei mittlerer bis hoher Aktivierungstemperatur

Vorbelegungstemperatur 370 K, (a): 760 K, (b): 900 K, (c): 940 K, Heizrate 15 K/min

sich jedoch noch ein differenzierteres Bild, das folgende Interpretation zuläßt.

Es werden mindestens drei Spezies gefunden, deren Desorptionsbanden sich weit überlappen. Sie lassen sich jedoch hinsichtlich des Temperaturbereiches, in dem sie thermodesorbiert werden,

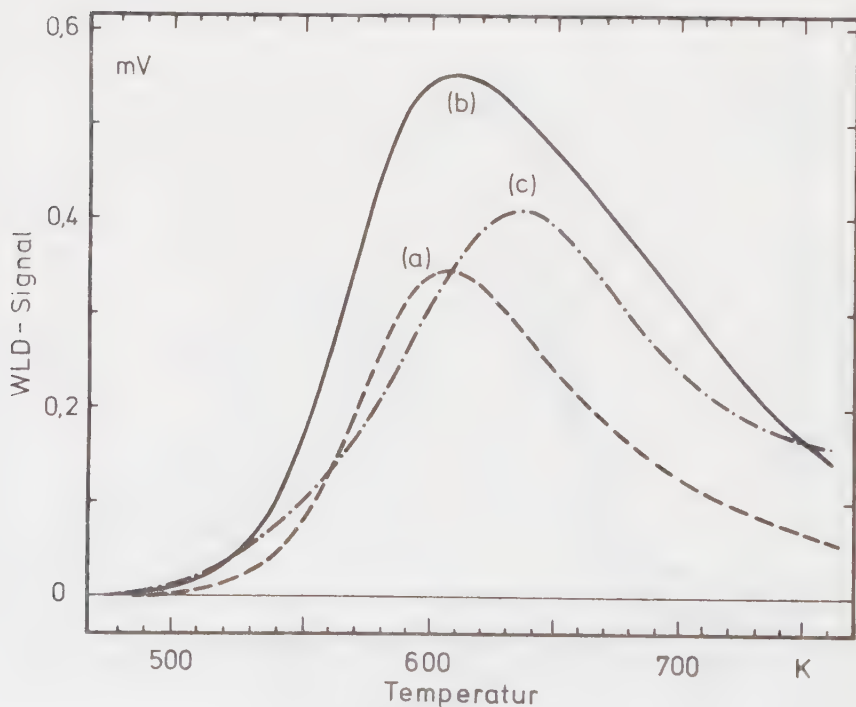


Abb.45: Thermodesorptionsspektren von CO₂ bei mittlerer bis hoher Aktivierungstemperatur

Vorbelegungstemperatur 470 K, (a): 760 K, (b): 900 K, (c): 940 K, Heizrate 15 K/min

den, und bezüglich der beteiligten Adsorptionszentren unterscheiden.

Spezies A desorbiert bis maximal 570 K, ihr Spektrum ist vermutlich im wesentlichen durch Kurve (b) in Abb. 43 gegeben. Das zugehörige Adsorptionszentrum enthält keine bei $T_a > 570$ K gebildeten Sauerstoffmehrfachdefekstellen.

Spezies C desorbiert bei hohen Temperaturen, vermutlich oberhalb 600 K. An seiner Zentrenart ist maßgeblich ein Mehrfachdefekt beteiligt.

Spezies B verbirgt sich im Mittelteil aller Spektren mit $T_a \approx 760$ K in einem nicht genau definierbaren Temperaturbereich. Das Bandenmaximum dürfte ungefähr zwischen 550 - 600 K liegen. Die zugehörige Zentrenart enthält vermutlich eine Hydroxylgruppe und eine Mehrfachdefektstelle. Dies geht aus allen drei Abbildungen folgendermaßen hervor:

Der überproportionale Abbau der Vorderflanke in Abb. 45 zwischen $T_a = 900$ und 940 K im Vergleich zur Rückflanke, die zu einem höheren Anteil von Spezies C herrührt, ist wahrscheinlich durch das gemeinsame Sinken von Hydroxylgruppen- und Mehrfachdefektstellenkonzentration bedingt. Dies zeigt sich weniger schlüssig in den Maxima der Abb. 44, weil diese noch zu einem hohen Prozentsatz von Spezies A mit beeinflußt werden könnten. Die Entwicklung der Konzentration von Spezies A bei $T_a > 760$ K läßt sich aber wegen der starken Überlappung ihrer Bande mit derjenigen von Spezies B schwerlich verfolgen. Die scheinbare Gleichheit des Hauptpeaks in Abb. 43 bei beginn-

der Bildung von Spezies B ab $T_a = 760$ K kann ebenso gut durch einen Abbau der Hochtemperaturflanke von Spezies A (z.B. mit sinkender OH-Gruppendichte) unter gleichzeitigem Anwachsen der Niedertemperaturflanke von Spezies B bedingt sein. Dafür spricht auch die Verschiebung des Maximums.

Über eine vierte Höchsttemperaturspezies (D), deren Bande erst oberhalb 730 K beginnt und die hauptsächlich bei $T_a = 940$ K sichtbar wird, sollen hier keine Spekulationen angestellt werden.

Zweifellos ist die Existenz der bei mittleren Temperaturen desorbierenden Spezies B nur indirekt aus den Spektren abzuleiten.

Weitere Hinweise aus Vergiftungsversuchen stützen in Verbindung mit IR-spektroskopischen Daten das Vorhandensein dieser Spezies.

Nach den bisherigen Ergebnissen sollte Spezies B maßgeblichen Anteil an der thermisch desorbierten Menge für $T_v = 370$ K und $T_a \geq 760$ K haben, während sie für $T_v = 470$ K nur in geringerem Umfang anzutreffen ist, dort nimmt der Anteil von Spezies C zu. Spezies A dürfte dagegen bei der hohen Vorbelegungstemperatur kaum noch eine Rolle spielen. Die Spektren der Abb. 43-45 sind mit unterschiedlichen Heizraten und Empfindlichkeiten aufgenommen worden und deshalb nicht unmittelbar miteinander vergleichbar.

Die integralen Ergebnisse an thermodesorbierter Menge sind ge-

meinsam in Abb. 46 eingetragen.

Das Maximum in der Kurve für die Vorbelegungstemperatur 370 K ist nach den vorangegangenen Ausführungen deshalb stärker ausgeprägt, weil die beteiligten Spezies in größeren Mengen bei $T_a = 900$ K adsorbiert sind. Dies ist zugleich die nachgeholte Erklärung für die Ergebnisse aus der Messung der Wärmetönung bei der Adsorption in Abb. 30.

Es wurde noch der Versuch unternommen, die Aktivierungsenergien der Desorption im Vergleich zwischen dem bei 570 und 760 K ausgeheizten Oxid für $T_v = 370$ K zu bestimmen.

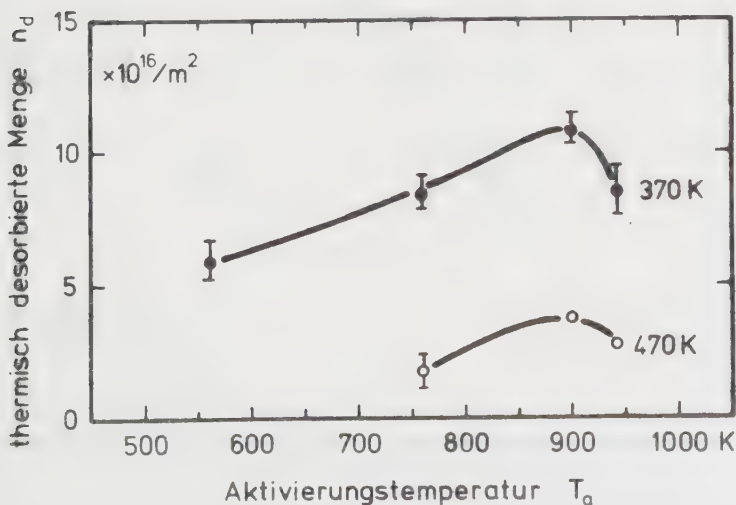


Abb.46: Thermodesorbierte Menge von CO_2 in Abhängigkeit von der Aktivierungstemperatur

Parameter: Vorbelegungstemperatur

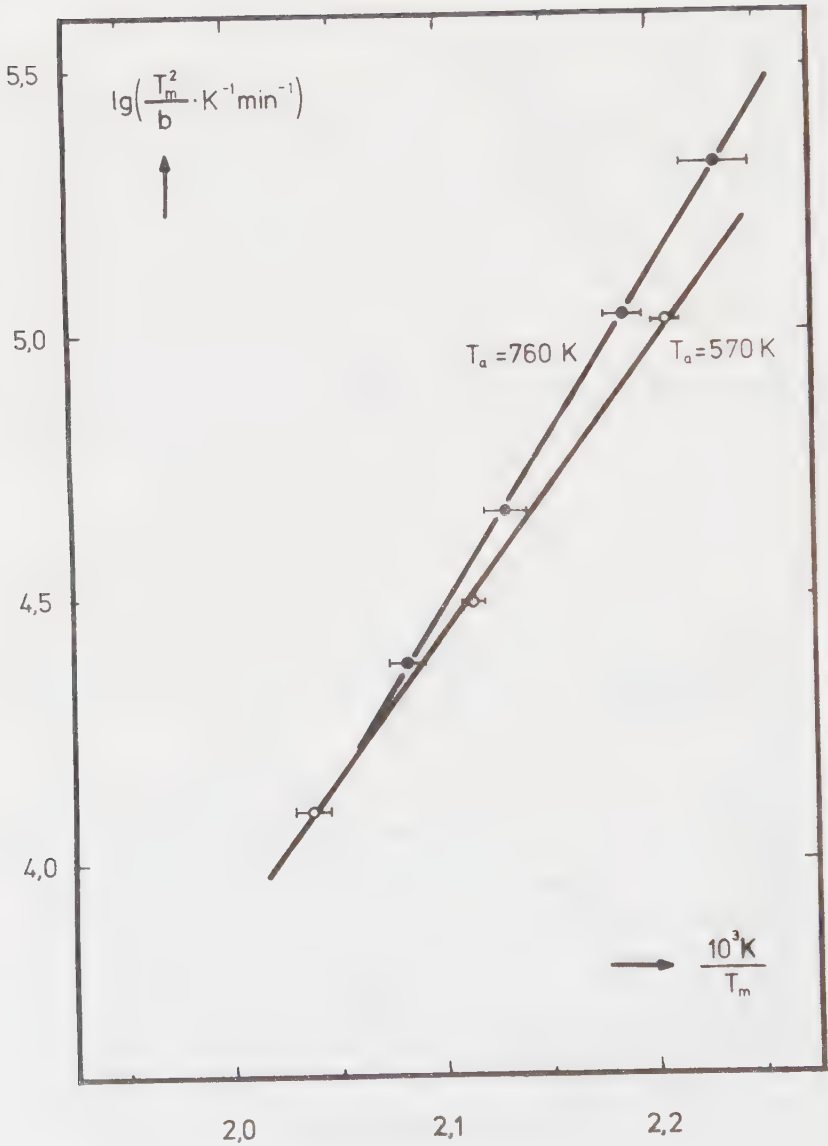


Abb. 47: Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desorption für CO_2 , vorgelegt bei 370 K, bei den Aktivierungstemperaturen 570 K und 760 K nach Gln. (12)-(14)

Nach der in Abschn. 5.1.3.2.2. angegebenen Methode wurden die Meßergebnisse in Abb. 47 eingetragen.

Aus den Steigungen errechnet sich für $T_a = 570$ K

$$E = (104 \pm 7) \text{ KJ/mol,}$$

ein um ca. 14% niedrigerer Wert als für $T_a = 760$ K.

Bei den Adsorptionsmessungen hatte sich in der Bestimmung der Relativwerte für die Adsorptionswärme ein um 24% niedrigerer Betrag ergeben.

Der Unterschied beider Ergebnisse ist erklärlich. Die bei Adsorption gemessenen relativen Größen sind Mittelwerte über die gesamte adsorbierte Menge, die in beiden Fällen nahezu gleich war. Darin ist aber die thermisch desorbierte Menge bei der höheren Aktivierungstemperatur zu einem größeren Prozentsatz enthalten. Ihre überdurchschnittliche Adsorptionswärme macht sich dadurch stärker im Mittelwert bei der Adsorption bemerkbar.

5.1.4. Pyridinvergiftung

Da CO_2 offenbar auch an Zentren adsorbiert wurde, die Sauerstoff-Merkmale enthalten, sollte geklärt werden, ob die beteiligten Zentren zugleich von Pyridin blockiert werden können, da Pyridin als Lewis-Base an Lewis-sauren unvollständig koordinierten Al-Kationen adsorbiert wird. Über die an Al_2O_3 gebildeten Pyridin-Adsorptionskomplexe lagen bereits detaillierte Untersuchungen vor, bei denen auch die Adsorption an Säure-Base-Paarzentren unter Beteiligung von Oberflächenhydroxylgruppen postuliert wurde (1,81).

Es wurde nur eine sehr milde Py-Vergiftung der Oxidoberfläche mit der Vorbelegungstemperatur 660 K benutzt. Dabei wird hauptsächlich in aktivierter Adsorption ein sog. innerer Komplex gebildet (81).

Abb. 48 zeigt die Thermodesorptionsspektren von CO_2 für $T_v = 370$ K und 470 K. Die Kurven (a) und (c) sind ohne und die Kurven (b) und (d) mit Pyridinvergiftung bei 660 K für die bei 760 K aktivierte Oxid-Oberfläche mit einer Heizrate von ca. 20 K/min aufgenommen.

Es findet tatsächlich durch Pyridinvorbelegung ein Abbau der Hochtemperaturflanke im Spektrum (b) statt.

Übereinstimmend damit wird Spektrum (d) insgesamt etwa gleichmäßig reduziert. Dies ist der Temperaturbereich für Spezies B und C.

Auf Einzelheiten wird im Abschnitt 5.1.6. bei der Interpretation der IR-Spektren eingegangen.

Die Reduzierung der adsorbierten Menge betrug bei $T_V = 370$ K 26% und bei $T_V = 470$ K 33%.

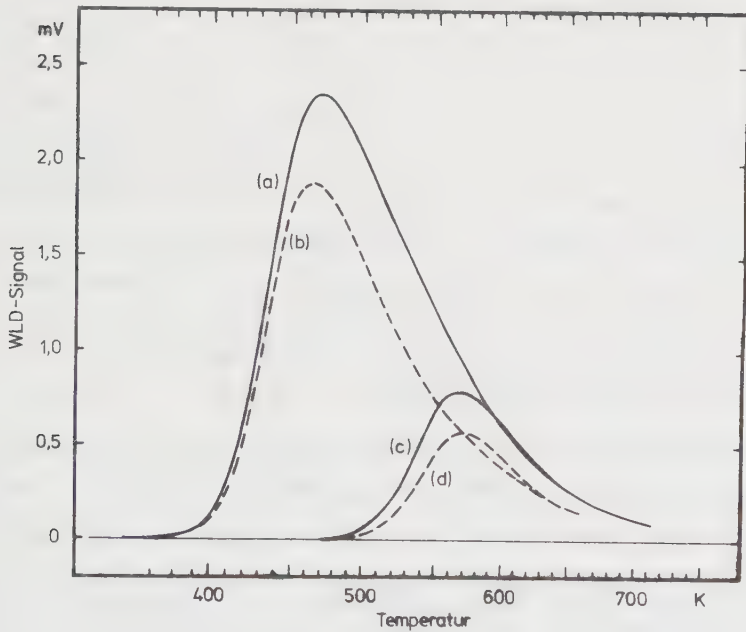


Abb.48: Thermodesorptionsspektren von CO_2 bei Pyridinvergiftung

Vorbelegungstemperatur 370 K, (a): ohne Pyridinvergiftung, (b): mit Pyridinvergiftung (660 K);
Vorbelegungstemperatur 470 K, (c): ohne Pyridinvergiftung, (d): mit Pyridinvergiftung (660 K),
Heizrate 20 K/min

5.1.5. IR-Spektroskopische Untersuchungen

Es wurden bei den Aktivierungstemperaturen $T_a = 770$ und 920 K IR-Spektren von CO_2 aufgenommen. CO_2 war dazu bei 370 , 470 und 570 K adsorbiert und isotherm desorbiert worden. Diese Versuche wurden außerdem mit vorausgehender Vergiftung durch Pyridin mit Vorbelegungstemperaturen von 570 , 670 oder 770 K wiederholt.

Die Vorbelegung von Pyridin wurde bei 27 mbar vorgenommen, gefolgt von einer Evakuierung von 15 h Dauer. CO_2 wurde bei 370 K bzw. 310 K und 27 mbar adsorbiert. Dem ersten Spektrum unter diesen Bedingungen folgte eine Evakuierung von 2 h und ein zweites Spektrum unter Hochvakuum. Die übrigen Spektren wurden jeweils nach Temperaturerhöhung auf den nächsthöheren Wert und Abpumpen von 1 h aufgenommen.

Die Aktivierung des Oxidpreßlings wurde bei der vorgesehenen Temperatur zunächst unter Sauerstoff für ca. 17 h zur Entfernung organischer Reste (z.B. aus dem Pumpenöl) oder von Pyridin des vorangegangenen Versuchszyklus vorgenommen, gefolgt von einer Evakuierung von 2 h Dauer. Bei einigen Versuchen wurde, soweit keine Pyridinadsorption vorausgegangen war, die Sauerstoffvorbehandlung auf eine halbe Stunde verkürzt (Abb. 53). Die Ergebnisse waren die gleichen, nur die Intensität des gemeinsamen Bandenkomplexes der Oberflächenhydroxylgruppen war eine andere und ließ je nach Vorbehandlung die Veränderung der einen oder anderen darin enthaltenen Bande besser erkennen.

5.1.5.1. Pyridin

Die IR-Spektren von Pyridin ergaben den bekannten Befund, daß bei Vorbelegungstemperaturen von 570 und 670 K hauptsächlich eine Spezies unter Vakuum adsorbiert bleibt, die von KNÖZINGER und STOLZ (83) innerer Komplex genannt wurde, während bei 770 K eine pyridonähnliche Struktur gebildet wurde unter gleichzeitigem Abbau des inneren Komplexes.

Über H-Brücken gebundenes Pyridin ist bei allen drei Temperaturen bereits desorbiert.

Diese ursprünglich an $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ gefundenen Ergebnisse wurden von MORTERRA et al. (43) an $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ bestätigt.

Die an sich bekannten Py-Spektren sind als Untergrund für die CO_2 -Spektren auf Py-vergifteter Oberfläche in Abb. 51-54 (S.212 - S.215) als Kurven (a) dargestellt. Der zu den Py-Spektren gehörige Untergrund, die Spektren des reinen Oxids, sind als Kurve (a) aus Abb. 49 und 50 (S.210, S.211) zu entnehmen.

Da sich die Ergebnisse für eine Vergiftung bei 570 und 670 K qualitativ nicht unterschieden (bis auf höhere Py-Konzentrationen bei der niedrigeren Temperatur), werden stellvertretend nur die Spektren bei 670 K wiedergegeben, da diese Temperatur auch der Vergiftungstemperatur bei den TPD-Versuchen entsprach.

Der innere Komplex, eine durch aktivierte Adsorption an geeigneten Al-O-Paarzentren koordinativ gebundene Spezies, bildet Banden bei 1624, 1575, 1494, 1453 und 1225 cm^{-1} . Die ersten drei werden den Ringschwingungsmoden 8a, 19a und 19b des Pyri-

dins zugeordnet entsprechend der Nomenklatur von KLINE und TURKEVICH (95).

Die Wellenzahlen dieser Banden sind zum Unterschied zu denjenigen von CO_2 oberhalb der Spektren (a) in den Abb. 51-54 eingezeichnet.

Bei 670 K (und 570 K) ist noch schwach die 8a-Mode des sogenannten zweiten äußeren Komplexes (83) bei 1617 cm^{-1} als Schulter zu erkennen (vgl. z.B. Abb. 51).

Auch macht sich bei 670 K bereits die Existenz der α -Pyridon-Spezies in einer Schulter bei 1634 cm^{-1} bemerkbar.

Bei 770 K wird die α -Pyridon-Spezies in nennenswerten Konzentrationen neben dem inneren Komplex gefunden (Abb. 53, 54), erkennbar an einer selbständigen Bande bei 1634 cm^{-1} , die der C=O-Streckschwingung in Analogie zum Pyridon zugeordnet wird (92). Weitere charakteristische Banden dieser Struktur liegen bei 1553, 1510, 1365 und 1290 cm^{-1} . Sie sind in den Spektren der Abb. 51, 53 und 54 mit einem Kreuz an den Wellenzahlängen gekennzeichnet.

In allen Spektren ist zusätzlich der OH-Valenzschwingungsbereich der Oberflächenhydroxylgruppen im Bereich 3800 - 3500 cm^{-1} dargestellt.

Hier wurden die schon aus früheren Arbeiten (83) bekannten Veränderungen bei Adsorption von Pyridin sichtbar im Abbau der Bande bei $3770 - 3775\text{ cm}^{-1}$, die einer an einem tetraedrisch koordinierten Kation gebundenen Hydroxylgruppe zugeordnet wer-

den kann (15). In geringem Umfang wird auch die Bande bei $3790 - 3795 \text{ cm}^{-1}$ abgebaut.

Dagegen erscheint bei Anwesenheit von Pyridin in der Gasphase eine Bande bei ca. 3560 cm^{-1} , die sich nach Abpumpen unter Abnahme verbreitert und nach ca. 3590 cm^{-1} verschiebt.

5.1.5.2. Kohlendioxid

Die Abb. 49-54 zeigen je eine Versuchsreihe mit verschiedenen CO_2 -Belegungen, die sich nach der Aktivierungstemperatur (770 K bzw. 920 K, gekennzeichnet durch Al 770 bzw. Al 920) und der Temperatur der Pyridinvergiftung (670 K bzw. 770 K, gekennzeichnet mit Py 670 bzw. Py 770 oder unvergiftet = ohne Zusatz) unterscheiden. Während Spektrum (a) jeweils vor der CO_2 -Adsorption aufgenommen wurde (Untergrund), entstand Spektrum (b) jeweils bei Anwesenheit von CO_2 in der Gasphase, und zwar bei 370 K in Abb. 49, 51 und 53 und bei ca. 310 K in Abb. 50, 52 und 54 (vgl. Kap. 4.2.4.)

Ein Vergleich zwischen beiden Adsorptionstemperaturen bei unvergifteter Oberfläche ergab jedoch keine nennenswerten Unterschiede im Spektrum (b).

Die Spektren (c) stellen jeweils die nach 2 h bei 370 K Abpumpen adsorbierten Strukturen dar, die Spektren (d) entstanden bei 470 K und Spektren (e) bei 570 K nach jeweils 1 h Evakuierungsdauer. Bei Pyridinvergiftung waren die Spektren (e)

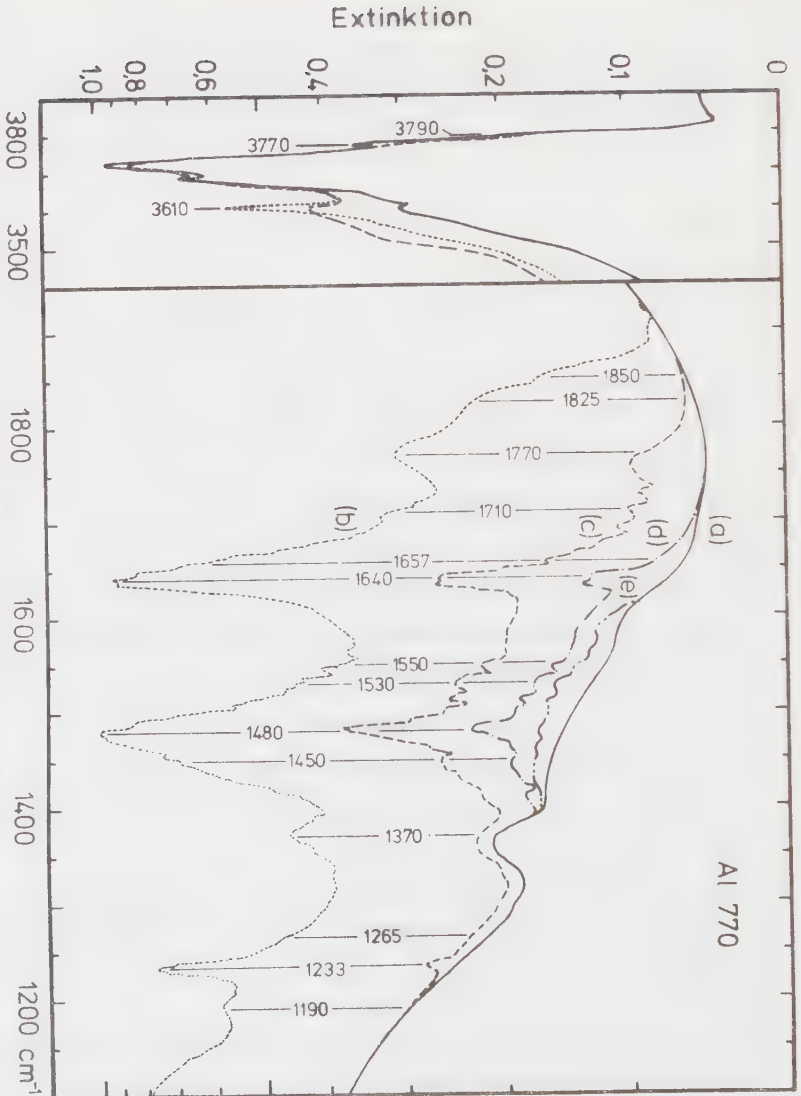


Abb.49: IR-Spektren von CO₂ an unvergifteter Oberfläche, aktiviert bei 770 K
(a) Untergrund η -Al₂O₃, (b) CO₂ adsorbiert bei 27 mbar, 370 K, danach evakuiert (c) bei 370 K, (d) 470 K, (e) 570 K

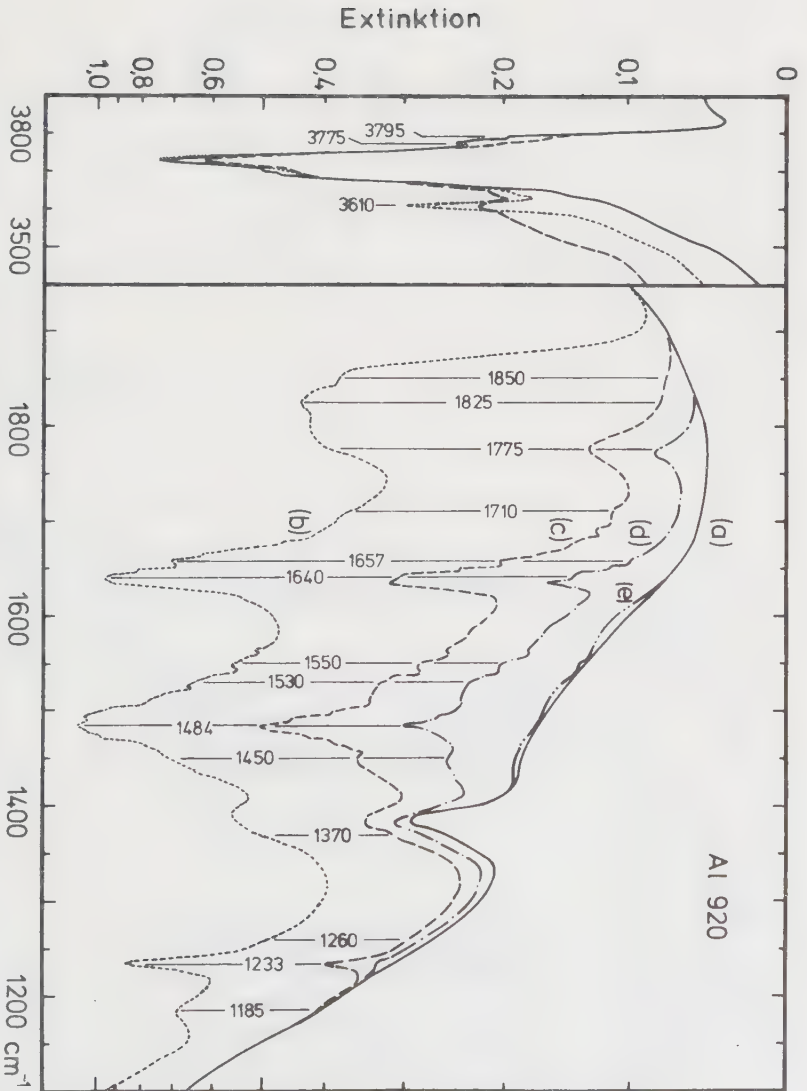


Abb.50: IR-Spektren von CO₂ an unvergifteter Oberfläche, aktiviert bei 920 K (a) Untergrund η -Al₂O₃, (b) CO₂ adsorbiert bei 27 mbar, 310 K, danach evakuiert (c) bei 370 K, (d) 470 K, (e) 570 K

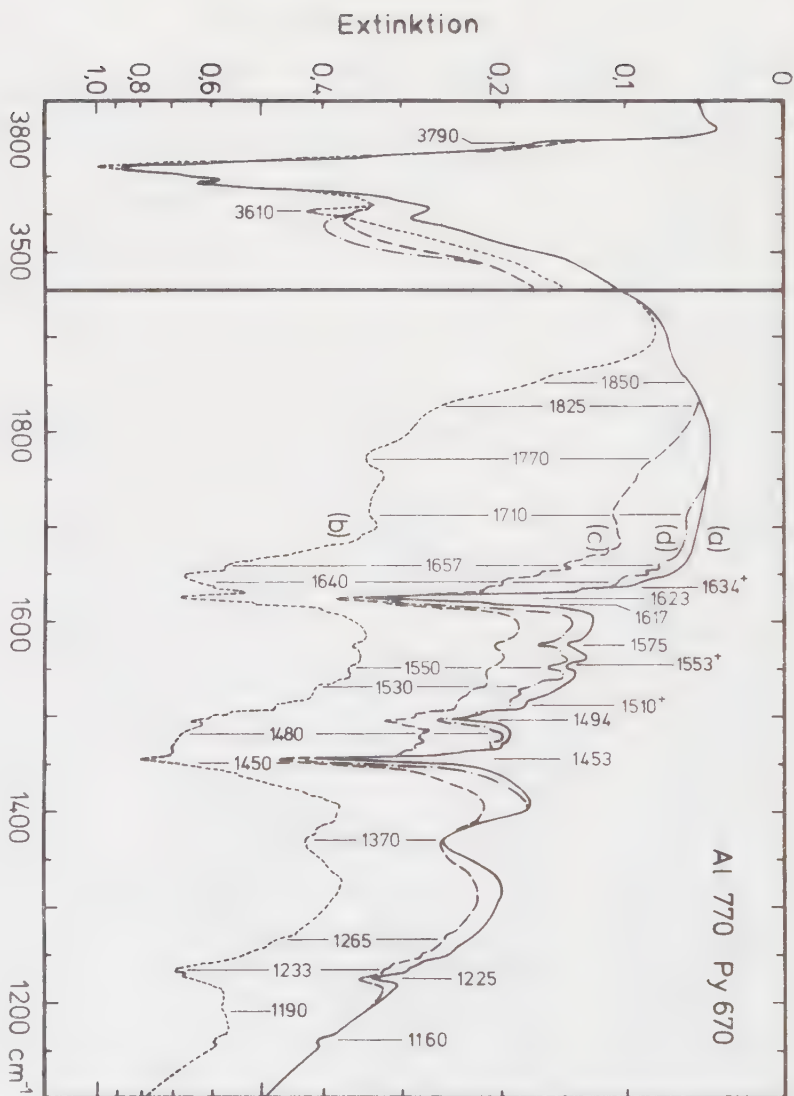


Abb. 51: IR-Spektren von CO_2 bei Pyridinvorbelegung. Oxid aktiviert bei 770 K, (a) Pyridin vorbelegt bei 770 K, (b) danach CO_2 adsorbiert bei 27 mbar, 570 K, danach evakuiert bei (c) 570 K, (d) 470 K.

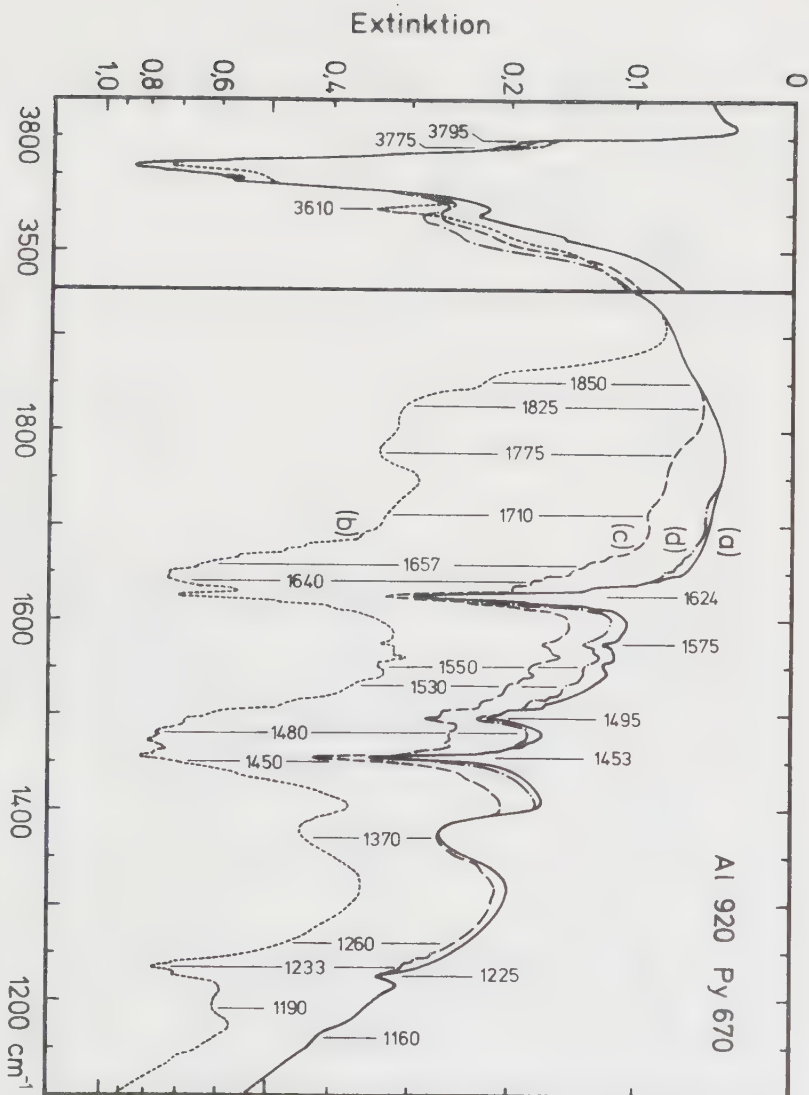
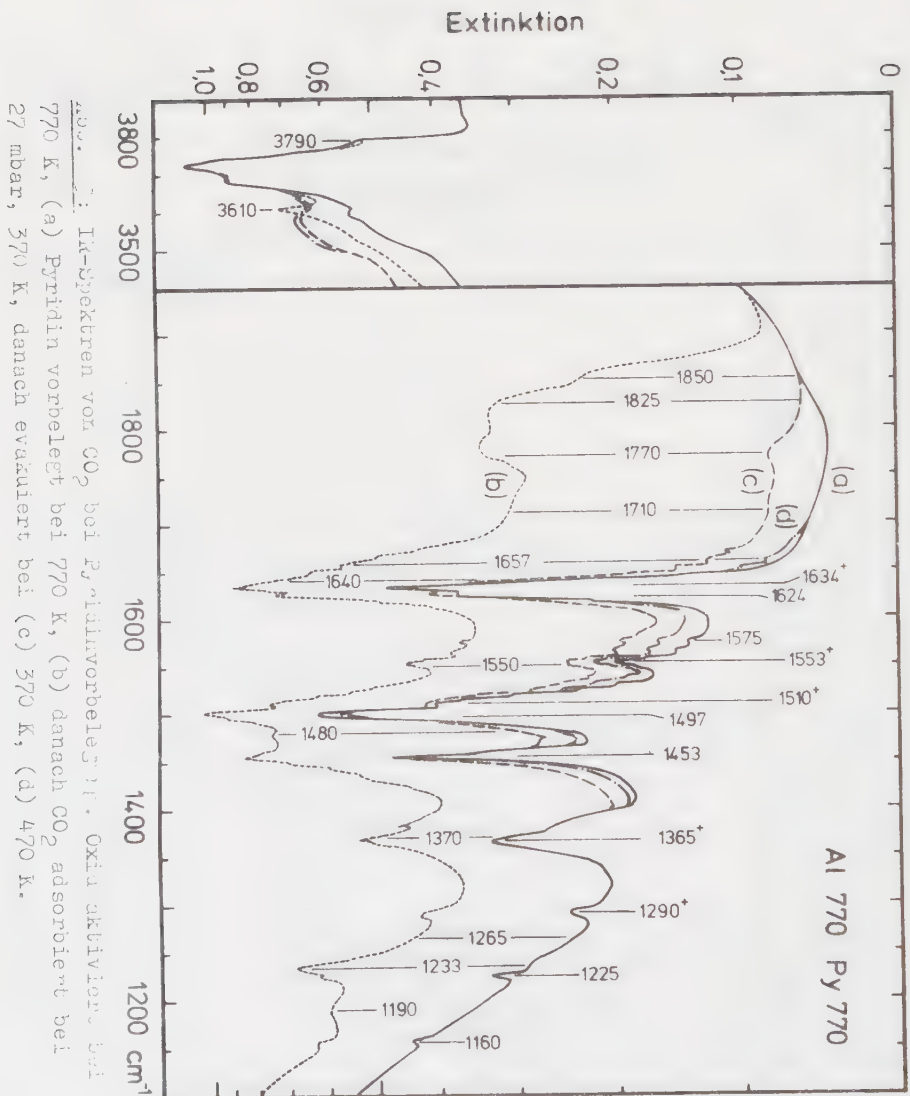


Abb. 52: IR-Spektren von CO_2 bei Pyridinvorbelegung. Oxid aktiviert bei 920 K, (a) Pyridin vorbelegt bei 670 K, (b) danach CO_2 adsorbiert bei 27 mbar, 310 K, danach evakuiert bei (c) 370 K, (d) 470 K.



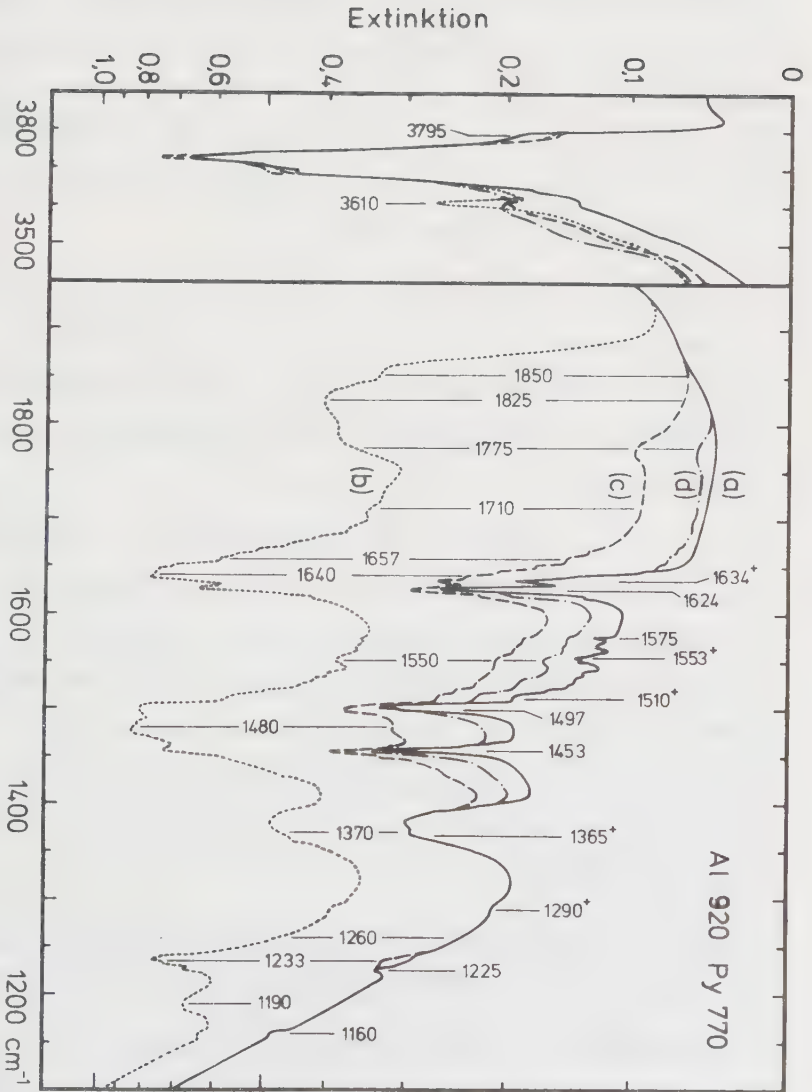


Abb. 54: IR-Spektren von CO₂ bei Pyridinvorbelugung. Oxid aktiviert bei 920 K, (a) Pyridin vorbelegt bei 770 K, (b) danach CO₂ adsorbiert bei 27 mbar, 310 K, danach evakuiert bei (c) 370 K, (d) 470 K.

mit dem Untergrund (a) praktisch identisch.

Aus IR-spektroskopischer Untersuchungen lagen bereits zahlreiche Ergebnisse über die Zuordnung der Banden zu bestimmten Adsorptionsstrukturen vor (36, 38 - 40, 43, 82), die sich jedoch nicht in allen Einzelheiten deckten. Die im folgenden vorgenommene Zuordnung entspricht der in einem Übersichtsartikel von H.KNÖZINGER getroffenen (92).

Die IR-Spektren werden im folgenden im Hinblick auf Veränderung der Banden durch Variation der Aktivierungstemperatur und der isothermen Desorptionstemperatur sowie durch Vorbelegung mit dem inneren Pyridinkomplex bzw. der Pyridonspezies interpretiert.

Bei Anwesenheit von CO_2 in der Gasphase wurden bei beiden Aktivierungstemperaturen (770 und 920 K) im wesentlichen stets alle nachfolgend beschriebenen Banden gefunden, wenn auch in unterschiedlichen Intensitäten. Dies gilt auch weitgehend nach isothermer Desorption.

Die Erhöhung der Desorptionstemperatur von 370 auf 470 K wirkte sich ebenfalls mehr oder weniger gleichmäßig auf alle Bandenintensitäten aus.

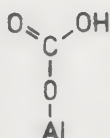
Es kann daher nicht davon ausgegangen werden, daß sich unter den gewählten Versuchsbedingungen die Bildung bestimmter Spezies vollständig unterdrücken ließ.

Den größten Einfluß hatte die Pyridinvorbelegung. Mit ihrer Hilfe konnten auch die Zuordnungen der Banden über ihr unterschiedliches Verhalten zu bestimmten CO_2 -Adsorptionsstruk-

turen überprüft werden.

Im einzelnen wurden folgende bekannte Strukturen identifiziert:

1. Bicarbonat:



Die Zuordnung von Banden bei ca. 1640 und 1480 cm^{-1} zur asymmetrischen bzw. symmetrischen $\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$ -Streckschwingung und bei 1233 cm^{-1} zur C-O-H Biegeschwingung von Bicarbonat kann als gesichert angesehen werden (36, 39, 40).

Das Auftreten dieser Spezies ist stets gekoppelt mit folgenden Änderungen im Bereich der OH-Valenzschwingungsbanden der Oxidoberfläche: Als Kennzeichen der Bildung einer neuen Hydroxylgruppe durch Übergang eines Protons der Oberfläche an eines der Sauerstoffatome des CO_2 -Moleküls erscheint eine Bande bei ca. 3610 cm^{-1} unter gleichzeitigem Abbau der OH-Banden bei 3770 cm^{-1} sowie in geringem Umfang bei 3690 und 3790 cm^{-1} .

Diese Veränderungen bilden sich bei Entfernen von CO_2 durch Erwärmen auf 570 K und Abpumpen weitgehend zurück.

Auffällig ist außerdem in diesem Bereich die bei steigender Desorptionstemperatur bis 470 K wachsende Ausbildung einer sehr breiten Bande bei ca. 3600 - 3580 cm^{-1} mit zusätzlicher Schulter bei ca. 3520 cm^{-1} .

Bei näherer Betrachtung bestehen die drei dem Bicarbonat zugeordneten Banden jeweils aus einem gering aufgelösten Bandentripel, deren Wellenzellen in Tab. 6 angegeben sind.

Tab. 6 Wellenzahlen der IR-Bandentripel von Bicarbonat,

$T_a = 770 \text{ K}$, (in Klammern: Verschiebung bei $T_a = 920 \text{ K}$)

1648	1490	1238
1642	1480 (+5)	1233
1637 (-2)	1470 (-5)	1230

Diese Angaben beziehen sich auf $T_a = 770 \text{ K}$, sie variieren geringfügig für $T_a = 920 \text{ K}$. Die Banden bei 1480 cm^{-1} verschieben sich außerdem deutlich mit der Bedeckung.

Gewisse Unterschiede im thermischen Abbau und im Vergiftungsverhalten gegenüber Pyridin lassen erkennen, daß jeweils die hoch-, mittel- und niederfrequenten Anteile jedes sich überlappenden Bandentripels miteinander korrespondieren. Wegen der geringen Intensität der Bande bei 1233 cm^{-1} ist diese Korrelation jedoch nicht ganz sicher.

Bei beiden Aktivierungstemperaturen ist bei Adsorption unter 27 mbar stets der mittelfrequente Bandenanteil dominierend. Durch isotherme Desorption wird dagegen meist die niederfrequente am geringsten abgebaut und die hochfrequente am stärksten reduziert.

Vorbereitung mit Pyridin ergibt jedoch den umgekehrten Trend:

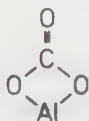
hier zeigt sich die hochfrequente am wenigsten beeinflusst. Alle Bicarbonatbanden werden jedoch dabei erheblich abgebaut.

Während die Banden von Bicarbonat bei Übergang von $T_a = 770$ K auf $T_a = 920$ K insgesamt abgebaut werden, nehmen die Bandenintensitäten für andere Strukturen in der Regel mit der Ausheiztemperatur zu.

Die Banden dieser Strukturen im Bereich $1900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ besitzen z.T. große Halbwertsbreiten, daher sind die Angaben über die Wellenzahlen auf $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ gerundet.

Wegen ihrer starken Überlappung mit Nachbarbanden oder ggf. mit solchen von Pyridin ist ihre Auswertung z.T. erheblich erschwert.

2. Zweizählig gebundenes Carbonat:

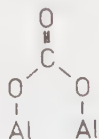


Der relativ scharfen Bande bei 1657 cm^{-1} wird im genannten Wellenzahlenbereich i.a. noch eine Bande bei 1265 cm^{-1} zugeordnet (92), deren Intensität jedoch sehr gering war und die sich häufig nur bei Anwesenheit der Gasphase erkennen ließ.

So weit die nur als Schulter auf der Bicarbonatbande auftretende Bande bei 1657 cm^{-1} erkennen läßt, tritt zweizähliges Car-

bonat in stärkerem Maße bei hoher Aktivierungstemperatur auf, wird aber in stets durch Desorption bei 470 K weitgehend abgebaut. Der innere Pyridinkomplex wirkt stärker vergiftend als der Pyridonkomplex.

3. "Organic bridging" Carbonat:

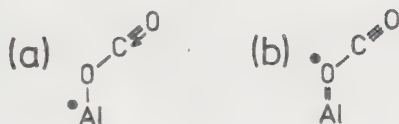


Stark durch hohe Aktivierungstemperatur begünstigt wird die dieser Struktur zugeordnete Bande bei 1850 cm^{-1} und ein schwächerer Begleiter bei 1190 cm^{-1} . Isotherme Desorption bei 370 K baut beide Banden bereits bei $T_a = 770\text{ K}$ vollständig ab, bei $T_a = 920\text{ K}$ bleibt jedoch ein Rest, der erst bei Desorption bei 470 K verschwindet.

Vorbelegung mit innerem Pyridinkomplex reduziert die Bedekung stets merklich, der Pyridonkomplex hat dagegen bei $T_a = 920\text{ K}$ wenig Einfluß, bei $T_a = 770\text{ K}$ erhöht er sogar die Bandenintensität bei 1850 cm^{-1} !

Insgesamt ähnlich verhält sich die Bande bei 1825 cm^{-1} , möglicherweise ist auch sie der gleichen Struktur zuzuordnen.

4. Lineare Strukturen:

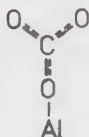


Für diese beiden ähnlichen linearen Strukturen wird eine Bande bei 1770 cm^{-1} angenommen (92).

Im Gegensatz zu den Banden bei 1850 und 1825 cm^{-1} ist sie gegen Desorption resistenter und wird bei $T_a = 920\text{ K}$ selbst nach Desorption bei 470 K nur wenig abgebaut, bei $T_a = 770\text{ K}$ verschwindet sie jedoch unter diesen Bedingungen.

Vergiftung mit dem inneren Komplex zeigt nur geringe Wirkung, der Pyridonkomplex vermag jedoch die Bandenintensität merklich zu vermindern.

5. Einzähnig gebundenes Carbonat:

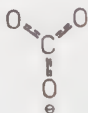


Dem lokalisiert adsorbierten, sog. einzähnig gebundenen Carbonat werden die Bande bei 1530 cm^{-1} und ein schwächerer, hier wegen einer permanenten Untergrundbande schwer zu erkennender Begleiter bei 1370 cm^{-1} zugeordnet (92).

Hohe thermische Stabilität bis 570 K bei beiden Aktivierungstemperaturen zeichnet diese Struktur aus.

Beide Pyridinkomplexe bewirken Vergiftung der Zentren, in besonders hohem Maße Pyridon.

6. Freies Carbonat-Ion:



Das nicht lokalisiert adsorbierte Carbonat-Ion mit einer Bande bei 1450 cm^{-1} ist ebenfalls thermisch stabil und bis 570 K anzutreffen. Starke Pyridonvergiftung wird auch hier beobachtet, der innere Pyridinkomplex blockiert die Zentren in geringerem Maße.

Ähnliches Verhalten wie von den Banden bei 1530 und 1450 cm^{-1} ist auch für die Bande bei 1550 cm^{-1} und für eine breitere Absorption bei etwa 1590 cm^{-1} zu erkennen. Ihre Zuordnung zu den genannten Carbonatstrukturen ist jedoch umstritten (36,39,40, 96).

Schließlich ist auch die Zuordnung einer Bande bei 1710 cm^{-1} nicht geklärt. Sie ist noch nach Desorption bei 370 K recht intensiv, bei 470 K in der Regel abgebaut.

Vorbelegung mit dem Pyridonkomplex eliminiert sie, der innere Pyridinkomplex erhöht ihre Intensität bei 470 K.

5.1.6. Zusammenfassung und Diskussion

Die Ergebnisse der IR-Untersuchungen und der TPD-Experimente liefern im wesentlichen Übereinstimmung untereinander und stehen im Einklang mit Resultaten, die MORTERRA et al. (40,43,82) an $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ gefunden haben.

Danach können bei den hier benutzten Ausheiztemperaturen $T_a = 770$ und 920 K (bzw. 570 K) und den Vorbelegungstemperaturen für CO_2 von 370 bzw. 470 K und für Pyridin von 670 und 770 K folgende Interpretationen gegeben werden. Das Erscheinen zweier Pyridinspezies ist bereits in Abschnitt 5.1.5.1. besprochen worden und deckt sich mit früher berichteten Ergebnissen (43, 92).

CO_2 wird als Bicarbonat und als Carbonat in verschiedenen Strukturen, wie "organic bridging" Carbonat, zweizählig und einzählig gebundenes Carbonat sowie als freies Carbonat-Ion adsorbiert.

Bicarbonat bildet bei niedriger Aktivierungstemperatur ($T_a = 570$ und 760 K) und niedriger Vorbelegungstemperatur ($T_v = 370$ K) wahrscheinlich einen bedeutenden Anteil der adsorbierten Spezies. Bei höherer Vorbelegungstemperatur ($T_v = 470$ K) wird sein Anteil an der adsorbierten Menge geringer zugunsten von Strukturen, die in IR-Spektren schwer identifizierbar sind und deren Existenz sich insgesamt in einer sich von ca. $1400 - 1700\text{ cm}^{-1}$ erstreckenden diffusen Bande äußert. In diesen Bereich fallen auch die Banden des freien Carbonat-Ions und des einzählig gebundenen Carbonats.

Die vermehrte Bildung von in Brückenstrukturen adsorbierten Carbonaten (zweizähniges oder organic bridging) anstelle von Bicarbonat bei höherer Aktivierungstemperatur spiegelt den Verlust an Oberflächenhydroxylgruppen und die Schaffung neuer Sauerstoffehlstellen wieder.

Während die thermisch desorbierte Menge, also die Summe aller adsorbierten Spezies, zwischen $T_a = 570$ und 900 K ansteigt (Abb. 46), in qualitativer Übereinstimmung mit Resultaten, die MORTERRA et al. (40) aus gravimetrischen Untersuchungen und Integration von IR-Bandenintensitäten ableiten, fällt der darin enthaltene Anteil von Bicarbonatspezies nach einem Maximum bei $T_a = 770$ K zu höheren Aktivierungstemperaturen steil ab (40).

Die dafür verstärkt auftretenden Brückenstrukturen der Carbonate (s.o.) zeigen durch ihre geringere Stabilität gegenüber isothermer und thermischer Desorption in den IR-Spektren an, daß sie in den Thermodesorptionsspektren jeweils bei niedrigen Temperaturen desorbiert werden dürften. Dies geht besonders deutlich aus Abb. 45 bei der Vorbelegungstemperatur 470 K und mit wachsender Aktivierungstemperatur hervor.

Ogleich die TD-Spektren für CO_2 bei der Vorbelegungstemperatur 370 K für eine Aktivierung zwischen 760 und 940 K nahezu die gleiche Lage des Maximums aufweisen (Abb. 44), enthalten sie daher gleichwohl unterschiedliche Mengen an Bicarbonat und an in Brückenstrukturen adsorbierten Carbonaten.

Das andersartige Spektrum bei $T_a = 570$ K (Abb. 43) ist hauptsächlich durch die Existenz einer weiteren Bicarbonatspezies

geprägt. Diese Spezies kann für alle übrigen Überlegungen außer Betracht bleiben, da sie bei den sonst benutzten höheren Aktivierungstemperaturen praktisch nicht mehr auftritt (40).

Die im Hochtemperaturtail der TD-Spektren enthaltenen CO_2 -Spezies lassen sich auch in den IR-Spektren der Vorbelegungs-temperatur 470 K nicht mit Sicherheit und Anspruch auf Vollständigkeit identifizieren. Es dürfte sich dabei vor allem um Carbonate handeln, die keine Brückenstrukturen bilden, also um einzähnig gebundenes Carbonat oder das freie Carbonat-Ion, wie bereits im vorangehenden Abschnitt erläutert wurde.

Mit wachsender Aktivierungstemperatur nimmt deren Konzentration deutlich zu. Es werden jedoch auch vermehrt Strukturen gebildet, die erst bei Temperaturen von mehr als 570 K thermisch desorbiert werden, obwohl nach IR-spektroskopischem Befund unter diesen Bedingungen kaum noch Banden zu registrieren sind.

Diese an Zentren sehr geringer Häufigkeit gefundenen Adsorptionskomplexe werden bereits bei geringsten CO_2 -Partialdrücken im Trägergas gebildet. Obwohl sie offensichtlich an sehr seltenen Kationen-/Anionen-Konfigurationen mit Sauerstoffdefekten gebildet werden und sich einer genaueren Identifizierung aus den genannten Gründen entziehen, beeinflussen sie dennoch die Hochtemperaturflanken der Thermodesorptionsspektren der Olefine merklich. Darauf wird im Zusammenhang mit der Interpretation der Ergebnisse über die Olefine noch eingegangen.

Wie bereits zu Beginn der Besprechung der IR-Spektren über CO_2 festgestellt wurde, erfolgt der thermische Abbau der ver-

schiedenen CO_2 -Spezies mehr oder weniger gleichmäßig. Diese Beobachtung erklärt auch die strukturlose Form der Thermodesorptionsspektren von CO_2 .

Dennoch können aus gemeinsamen Betrachtungen über IR- und TL-Spektren Unterschiede in der thermischen Stabilität einzelner Spezies und Veränderungen ihrer Anteile an der Gesamtmenge festgestellt werden.

Im Hinblick auf die Vergiftungsversuche bei Olefinadsorption sollen diese Unterschiede in der Form herausgestellt werden, daß nachfolgend nur die bevorzugten Änderungen bei Übergang von einer zur anderen Vergiftungstemperatur ($T_p = 470$ und 370 K) charakterisiert werden.

Zusammen mit zwei verschiedenen Aktivierungstemperaturen ergeben sich vier Vorbelegungsbedingungen. Damit lassen folgende vier Gruppen unterscheiden:

"Geringe Vorbelegung" der Oberfläche ($T_p = 470$ K):

Carbonate Gruppe C: ($T_a = 770$ K):

Unter den identifizierten Strukturen werden vorwiegend einzähnig gebundenes Carbonat und freies Carbonat-Ion gefunden (IR-Banden $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$).

Die thermisch desorbierbare Menge beträgt etwa $2 \cdot 10^{16}$ Moleküle/ m^2 .

Carbonate Gruppe C' ($T_a = 920$ K):

Zusätzlich zu Carbonaten der Gruppe C treten noch CO_2 -Spezies in linearer Struktur (IR-Bande 1775 cm^{-1}) auf.

Die thermisch desorbierbare Menge nimmt insgesamt auf ca. $3 \cdot 10^{16}$ Moleküle/m² zu.

"Starke Vorbelegung" der Oxidoberfläche ($T_p = 370$ K):

Carbonate Gruppe B ($T_a = 770$ K):

Zusätzlich zu Carbonaten der Gruppe C in erhöhter Konzentration tritt vor allem Bicarbonat hinzu, in geringem Maße auch zweizählig gebundenes Carbonat, ferner eine Struktur mit IR-Bande bei 1710 cm^{-1} .

Die thermisch desorbierbare Menge erhöht sich gegenüber Gruppe C um ca. $6,5 \cdot 10^{16}/\text{m}^2$ auf $8,5 \cdot 10^{16}/\text{m}^2$.

Carbonate Gruppe A' ($T_a = 920$ K):

Zusätzlich zu Carbonaten der Gruppe C' in erhöhter Konzentration werden vor allem "organic bridging" Carbonat und zweizählig gebundenes Carbonat gefunden, in geringerem Umfang auch Carbonate der Gruppe B.

Die thermisch desorbierbare Menge erhöht sich gegenüber Gruppe C' um ca. $6,5 \cdot 10^{16}/\text{m}^2$ auf etwa $9,5 \dots 10 \cdot 10^{16}/\text{m}^2$.

Die vorstehende Aufteilung der Existenzbereiche der verschiedenen Spezies nach Vorbelegungs- und Aktivierungstemperaturen wird durch Resultate anderer Arbeiten gestützt (38,40).

Über die Natur der beteiligten Oberflächenzentren geben die Vergiftungsversuche mit Pyridin einige Hinweise.

Die Bildung von Bicarbonat wird durch Pyridonvorbelegung in beträchtlichem Umfang unterdrückt, wie die IR-Spektren zeigen.

Im OH-Valenzschwingungsbereich des Oxids wird von beiden Adsorptiven vor allem die Bande bei 3775 cm^{-1} abgebaut und eine neue bei ca. 3590 bzw. 3610 cm^{-1} erzeugt. Dieser Befund zeigt die Beteiligung von OH-Gruppen an tetradrisch koordiniertem Kation an (15). Koadsorption beider Substanzen verstärkt diesen Trend. Das bedeutet, daß Bicarbonat und innerer Pyridinkomplex bzw. Pyridonkomplex sowohl an gleichen Zentren (Vergiftung) als auch an unterschiedlichen Zentren mit gemeinsamer Oberflächenhydroxylgruppe adsorbiert sein können.

Diese Zentren enthalten außerdem ein koordinativ ungesättigtes Al-Kation (Sauerstoffehlstelle) als Lewis-sauren Bestandteil. Wie MORTERRA et al. durch Vergleiche an verschiedenen Oxiden zeigten, ist dieses Kation ebenfalls tetraedrisch koordiniert (43,82).

Während die Formation der über Brücken adsorbierten Carbonatstrukturen vom inneren Pyridinkomplex behindert wird, vermag der Pyridonkomplex bei $T_g = 770\text{ K}$ sogar eine Promotion der Adsorption dieser Carbonatstrukturen zu bewirken. Letzteres ließe sich durch eine Erhöhung der Basizität der für Carbonatstrukturen erforderlichen reaktiven O^{2-} -Ionen erklären (43), die zu Kationen gehören, in deren Koordinationssphäre eine Pyridonstruktur an einer Sauerstoffehlstelle adsorbiert ist und Ladung über das Kation bis in das benachbarte Anion induziert.

Diese Promotorwirkung nimmt mit wachsender Aktivierungstemperatur ab, was auf die Beteiligung von Hydroxylgruppen (z.B. geeignet zur Pyridonbildung) schließen läßt.

Ein Vergleich mit dem TPD-Experiment zur Pyridinvergiftung der CO_2 -Adsorption zeigt übereinstimmend, daß zum Teil gemeinsame Zentren von beiden Adsorptiven beansprucht werden (Abb. 48).

In den Vorderflanken der Spektren (a) und (b) von Abb. 48 (S.205), also bei niedriger CO_2 -Vorbelegungstemperatur, ist der Vergiftungseffekt durch Pyridin deutlich geringer. Dies kann nach den bisherigen Ausführungen dadurch erklärt werden, daß hier die Blockierung der Zentren für Bicarbonat in gewissem Grade durch die Promotorwirkung auf die gleichzeitig vorhandenen Carbonate in Brückenstruktur kompensiert wird. In diesem Experiment war Pyridin zuerst zur Bildung des inneren Komplexes bei 660 K adsorbiert worden.

Weitere Überlegungen über beteiligte Zentren werden bei der Diskussion der Ergebnisse der Experimente mit Olefinen und CO_2 in Kap. 6 gegeben.

5.2. Äthylen

Es war bereits in anderen TPD-Untersuchungen (61-63) gefunden worden, daß die Thermodesorptionsspektren der einfachsten Olefine Äthylen, Propylen und Buten jeweils nur aus 2 Banden bestanden. CVETANOVIC et al. (9) gingen daher von der Annahme aus, daß diese von der Kettenlänge des Olefins unabhängige Zweiteilung des Spektrums eine Eigenschaft der Oberfläche sein müsse und daß sie damit ein Zeichen für die Existenz von zwei verschiedenen Zentrenarten sei.

Tatsächlich ließ sich an Veränderungen im Spektrum durch chemische Reaktionen bei Äthylen zeigen (9), daß jede der beiden durch eine Bande charakterisierten Spezies zu einer eigenen katalytischen Umsetzung fähig war.

Der Niedertemperaturpeak gehörte zu einer Zentrenart, an der eine vollständige Hydrierung mit molekularem Wasserstoff aus der Gasphase bereits bei Raumtemperatur möglich war.

Der Hochtemperaturpeak war einer Zentrenart zuzuordnen, an der aus der adsorbierten Äthylenspezies und Äthylen aus der Gasphase das Dimerisierungsprodukt Buten gebildet wurde, welches am Zentrum adsorbiert blieb.

Zentrenzahlen und deren katalytische Aktivität für diese Prozesse an Äthylen sind in hohem Maße von der Aktivierungstemperatur des Oxids abhängig (97).

An den Zentren für Dimerisierung ist Wasserstoffaustausch zwischen perdeuteriertem Äthylen und Protonen von Hydroxyl-

gruppen der Oberfläche mit maximal einem Wasserstoffatom je Molekül nachgewiesen worden (9).

Andererseits war bei höheren Olefinen Wasserstoffaustausch im adsorbierten Zustand mit molekularem Deuterium aus der Gasphase bekannt (5, 11, 12, 14, 45). Aus Einbauort und Anzahl der ausgetauschten Liganden wurde geschlossen, daß Olefine als Vinylstrukturen adsorbiert werden (12, 14).

Für Äthylen wurde jedoch auch schon eine über beide C-Atome an zwei Zentren adsorbierte Spezies nach IR-Untersuchungen postuliert, die keinerlei Wasserstoffaustausch mit der Oberfläche einging (98).

Schließlich war der Einfluß von CO_2 - und Pyridin-Vergiftung auf die katalytische Aktivität von Isomerisierungs- bzw. Austauschreaktionen bei Olefinen (14, 21) bekannt. CO_2 wirkt in der Regel vorzugsweise auf die Austauschaktivität stark vergiftend.

Für Äthylen lagen noch keine Resultate über Vergiftungsversuche mit den beiden genannten Giften oder Austauschversuche aus der Gasphase vor. Sie sollten zum Vergleich mit entsprechenden Versuchen über Propylen mit Hilfe der Thermodesorptionsspektroskopie, verbunden mit Massenspektroskopie, durchgeführt werden.

5.2.1. Auswahl der Versuchsbedingungen

Als Aktivierungstemperaturen des Oxids wurden 760 und 900 bzw. 940K vorgesehen wie bei den vorangegangenen Versuchen mit CO_2 .

Als Vorbelegungstemperaturen wurden 308, 370 und 470K gewählt. Der erste Wert war die niedrigste Temperatur, die sich zuverlässig im Ofen thermostatisieren ließ. Die beiden höheren Temperaturen dienten zur gezielten Unterdrückung bestimmter Adsorptionszustände.

Die übrigen Vorbelegungsparameter wurden entsprechend den in den folgenden Abschnitten behandelten Voruntersuchungen festgelegt.

5.2.1.1. Vermeidung von Polymerisation

Die Neigung von C_2H_4 zur Polymerisation bei ausreichendem Adsorptionsdruck war bereits bekannt (9) und sollte bei den vorliegenden TPD-Versuchsreihen unterdrückt werden. Es galt also, eine obere zulässige Grenze für den Druck bei der Adsorption zu finden. Dabei sollten auch höhere Vorbelegungstemperaturen als in bekannten Experimenten (9) (97) einbezogen werden.

Diese Voruntersuchungen wurden stellvertretend bei der Aktivierungstemperatur 760K im Druckbereich 0,2-20mbar vorgenommen. Der daraus ermittelte Druckwert wurde daraufhin auch bei $T_a = 900\text{K}$ auf seine Eignung überprüft. Dabei war wiederum

lediglich die Auswirkung auf das thermisch desorbierte Material von Interesse.

Das Auftreten von Produkten im Thermodesorptionsspektrum wurde auf drei Arten registriert: Erstens wurden massenspezifische TPD-Chromatogramme für die Massen 56 (Molekülpeak von Buten) und 42 (Molekülpeak von Propylen) mitgeschrieben, die zweitens an charakteristischen Stellen durch Massenspektren zur Identifizierung von Substanzen aus der Bruchstückanalyse ergänzt wurden, und drittens ließ sich aus dem Thermodesorptionsspektrum, das aus dem Summensignal des WLD gewonnen wurde, erkennen, ob in nennenswertem Umfang noch weitere, nicht aus Massenspektren identifizierte Substanzen desorbiert worden waren.

Soweit diese Experimente mit Untersuchungen von CVETANOVIC et al. (9) überhaupt vergleichbar waren, wurden im wesentlichen übereinstimmende Ergebnisse erzielt.

Allerdings waren die Reaktionszeiten (Adsorptionsdauer ca. 10 ... 15min) in den vorliegenden Versuchen erheblich kürzer, so daß bei der niedrigsten Adsorptionstemperatur von 308K auch bei hohen Drucken Produkte nur in sehr geringem Umfang gebildet wurden.

Ähnlich den bekannten Ergebnissen (9), die bei Raumtemperatur gewonnen worden waren, wurden zwei Peaks im Thermodesorptionsspektrum der Masse 56 mit Maxima bei etwa 600K und 650K gefunden, von denen der erstere stets dominierte und deren Bildung ganz entscheidend durch höhere Adsorptionstempera-

turen begünstigt wurde. Nach Adsorption bei 470K wurden nur noch sehr geringe Mengen C_2H_4 thermisch desorbiert, das WLD-Spektrum bestand praktisch nur noch aus Produkten.

Die Auswertung der Massenspektren ergab, daß es sich dabei im wesentlichen um Buten handelte, andere Substanzen konnten aus den verbleibenden geringen Resten, die sich gegenüber dem permanenten Untergrund kaum abhoben, nicht ermittelt werden. Sie spielten nach dem WLD-Summensignal auch keine Rolle im Gesamtspektrum.

Die im Thermodesorptionsspektrum der Masse 42 stets auftretenden sehr schwachen Peaks bei ca. 570K und 670K ($\pm 10K$) konnten aus den gleichen Gründen nicht durch Analyse der Massenspektren einer bestimmten Substanz zugeordnet werden. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß Reste von Propylen daran beteiligt waren, die als Verunreinigung im eingegebenen Äthylen enthalten waren.

Diese Voruntersuchungen wurden jedoch nicht systematisch weiterverfolgt, weil deren Ergebnisse nicht Gegenstand dieser Arbeit waren. Sie dienten lediglich zur Abgrenzung gegen zu hohe Adsorptionsdrucke.

Unterhalb von 0,5mbar waren unter allen vorgesehenen Versuchsbedingungen keine Produkte in nennenswertem Ausmaß mehr zu beobachten.

Die Bestimmung von Adsorptionseenthalpien beim Vorbelegungsprozeß im relativen Maßstab wie bei CO_2 stieß auf größere experimentelle Schwierigkeiten, da die Adsorptionskapazität

für C_2H_4 und die bei Adsorption entwickelte Wärmemenge bedeutend geringer waren als bei CO_2 .

Bei hohen Drucken ($> 10\text{mbar}$) war die Durchbruchzeit der Adsorptionsfront zu kurz, so daß sich große Fehler bei der Bestimmung der adsorbierten Menge ergaben, und bei den üblicherweise benutzten niedrigen Drucken ($< 0,5\text{mbar}$) war keine Strömungskalorimetrie mehr möglich.

5.2.1.2. Vorbelegungsbedingungen

Die Reproduzierbarkeit der thermisch desorbierten Menge bei konstanten Vorbelegungsbedingungen entsprechend Tab. 5 (S.139) betrug etwa $\pm 5\%$ ($T_a = 760\text{K}$, $900-940\text{K}$), wobei der erste Versuch unmittelbar nach Aktivierung des Oxids innerhalb einer Versuchsserie an der oberen Grenze dieses Intervalles lag.

Die Erscheinung, daß sich die Al_2O_3 -Oberfläche nach der ersten Adsorption in der folgenden Versuchsreihe auf etwas niedrigerem Niveau bzgl. ihrer Sorptionskapazität stabilisierte, wurde bereits in der vorliegenden Arbeit über CO_2 berichtet (Kap. 5.1.3.1.1.) und ist auch von anderen Autoren hinsichtlich der katalytischen Aktivität gefunden worden (vgl. z.B. (16)).

Es wurden stellvertretend bei der Vorbelegungstemperatur 308K und der Aktivierungstemperatur 760K die Einflüsse der Parameter Adsorptionsdruck, Adsorptionsdauer und isotherme Desorp-

tionsdauer auf die thermisch desorbierte Menge überschlägig untersucht.

Danach spielte die Höhe des Adsorptionsdruckes praktisch keine Rolle (im vorliegenden Fall im Bereich 0,2 ... 20mbar). Dies steht insofern im Einklang mit Beobachtungen von CVETANOVIC et al. (9), als die mit der Thermodesorption erfaßten Adsorptionszentren für C_2H_4 bereits bei sehr niedrigen Drucken von 2,5 μ bar gesättigt wurden. Als Standardwert konnte daher ein möglichst kleiner Druck gewählt werden, dessen exakte Einhaltung jedoch nicht kritisch war.

Eine Adsorptionszeit von 5 ... 10min nach Frontdurchbruch erwies sich als ausreichend für reproduzierbare Ergebnisse. Sie wurde damit ebenso wie der Druck wegen der Polymerisationsgefahr so niedrig wie möglich gehalten.

Die isotherme Desorptionsdauer erbrachte im Bereich von 3 ... 17h nur noch geringe Veränderungen im Spektrum, ganz im Gegensatz zu den Ergebnissen mit CO_2 (Abb. 33). Es konnten sogar auch verkürzte Zeiten bis 1,5h unbedenklich verwendet werden. CVETANOVIC et al. (97) hielten zur isothermen Desorption ins Vakuum 0,5h für ausreichend zur Einstellung eines stabilen Zustandes.

5.2.2. Thermodesorption

Die Thermodesorptionsspektren von C_2H_4 wurden einheitlich mit einer Heizrate von 15K/min aufgenommen. Wesentlich niedrigere Heizraten waren wegen des geringen WLD-Signals nicht möglich, da bereits mit maximaler Empfindlichkeit von 0,2mV Vollausschlag unter Zwischenschalten eines Gleichspannungsverstärkers (vgl. Abb. 8, S. 46) gemessen werden mußte.

Es war also bei C_2H_4 keine Bestimmung der Aktivierungsenergien der Desorption aus der Heizratenabhängigkeit der Temperaturen der Peakmaxima möglich. Ergebnisse hierzu waren aber bereits von CVETANOVIC et al. (61, 62) berichtet worden.

In der vorliegenden Arbeit lag dagegen der Schwerpunkt auf einem qualitativen Vergleich zwischen Thermodesorptionsspektren aus Versuchen, die sich durch modifizierte Oxidoberflächen (verschiedener Dehydroxylierungsgrad bzw. Praädsorption von Giften) oder durch modifizierte Adsorptionskomplexe (Wasserstoffaustausch) voneinander unterschieden.

Bei der gewählten einheitlichen Heizrate war noch eine ausreichend gute Linearität am Programmbeginn gewährleistet (vgl. Abb.11, S. 55).

5.2.2.1. CO_2 -Vergiftung

Wie im Kap. 5.1.6. erläutert wurde, waren die beiden Tempera-

turen $T_p = 370K$ und $470K$ für die Präadsorption von CO_2 vor der Vorbelegung mit einem Olefin vorgesehen.

Zur Vereinfachung der Darstellung sollen die damit erzeugte Bedeckung der Oxidoberfläche als "schwache CO_2 -Vergiftung" ($470K$) bzw. als "starke CO_2 -Vergiftung" ($370K$) bezeichnet werden.

Je nach Aktivierungstemperatur sind dadurch jedoch unterschiedliche Zustände beschrieben (vgl. Kap. 5.1.6.).

Schwache Vergiftung ist durch die Anwesenheit thermisch stabiler Carbonate gekennzeichnet, wozu bei $T_a = 760K$ (Gruppe C) einzähnig gebundenes Carbonat und freies Carbonat-Ion gehören und bei $T_a = 900 \dots 940K$ (Gruppe C') u.a. noch an speziellen Sauerstoffdefekten gebundene lineare Strukturen hinzukommen.

Starke Vergiftung unterscheidet sich davon im wesentlichen durch zusätzliche Anwesenheit thermisch weniger stabiler Strukturen, darunter Bicarbonat, zweizähnig gebundenes Carbonat und "organic bridging" Carbonat in unterschiedlichem Mengenverhältnis. Bei $T_a = 760K$ (Gruppe B) überwiegt davon Bicarbonat, bei $T_a = 900 \dots 940K$ (Gruppe A') dagegen finden sich die beiden letzteren Carbonate, welche Brückenstrukturen über Sauerstoffatome zu einem bzw. zwei Al-Kationen bilden.

Durch diese Gruppeneinteilung nach thermischer Stabilität (d.h. Energie der besetzten Zentren) und Aktivierungstemperatur (d.h. unterschiedlichem Gehalt spezieller Hydroxylgruppen oder reaktiver Oxidionen in den Ionenkonfigurationen dieser Zentren) anstelle der Charakterisierung durch spezielle

hauptsächlich vorhandene Carbonate soll zunächst eine einschränkende Interpretation bei der Beschreibung der Versuchsergebnisse ausgeschlossen werden.

$$\underline{T_a = 760K:}$$

Den Einfluß der Präadsorption von CO_2 auf die Thermodesorptionsspektren von C_2H_4 zeigt Abb. 55 bei der niedrigen Aktivierungstemperatur. Die Vorbelegungstemperatur T_v für C_2H_4 betrug 308K (Adsorption und isotherme Desorption). Kurve (a) entstand ohne CO_2 -Präadsorption, Kurve (b) bei "schwacher" CO_2 -Vergiftung und Kurve (c) bei "starker" CO_2 -Vergiftung.

Im Spektrum (a) können zwei Adsorptionenzustände α und β unterschieden werden, wobei für α nur eine Schulter bei 370K auf der Vorderflanke des Hauptpeaks für β mit Maximum bei 475K erscheint. Die Bedeckung mit C_2H_4 erreicht $6,4 \cdot 10^{15}$ -Moleküle/m².

Vergiftung mit Carbonaten der Gruppe C (Spektrum (b)) scheint den Zustand α unbeeinflusst zu lassen, während die Verschiebung des Hauptpeaks um ca. 20K zu niedrigeren Temperaturen bei nur geringer Intensitätseinbuße eine Labilisierung des Zustandes β andeutet. Die thermisch desorbierte Menge sinkt auf $5,4 \cdot 10^{15}$ /m².

Vorbelegung mit Carbonaten der Gruppe B (Spektrum (c)) reduziert die Population des Zustandes β beträchtlich. Durch die Ausbildung eines neuen Peaks mit Maximum bei 390K wird ein Zustand $\bar{\alpha}$ induziert. Er kann als eine erhöhte Besetzung des

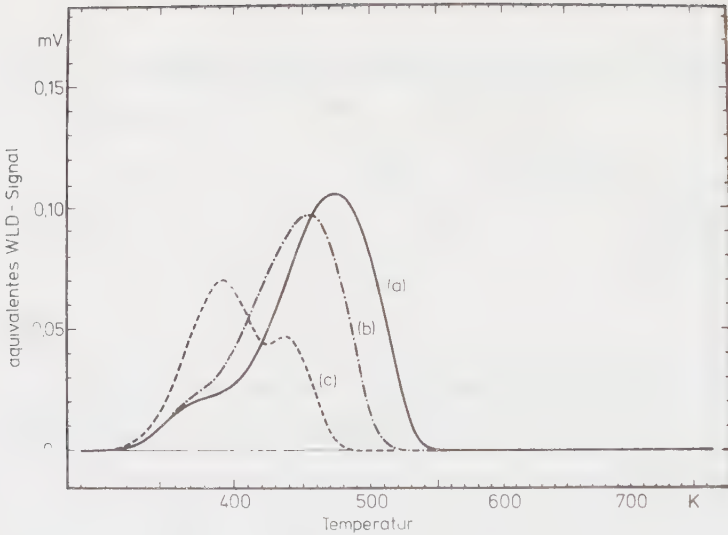


Abb. 55: TD-Spektren von C_2H_4 , vorbelegt bei 308 nm, Oxid aktiviert bei 760 K, (a) an reiner Oberfläche, (b) nach CO_2 -Vorbeleuchtung bei 470 K, (c) nach CO_2 -Vorbeleuchtung bei 470 K.

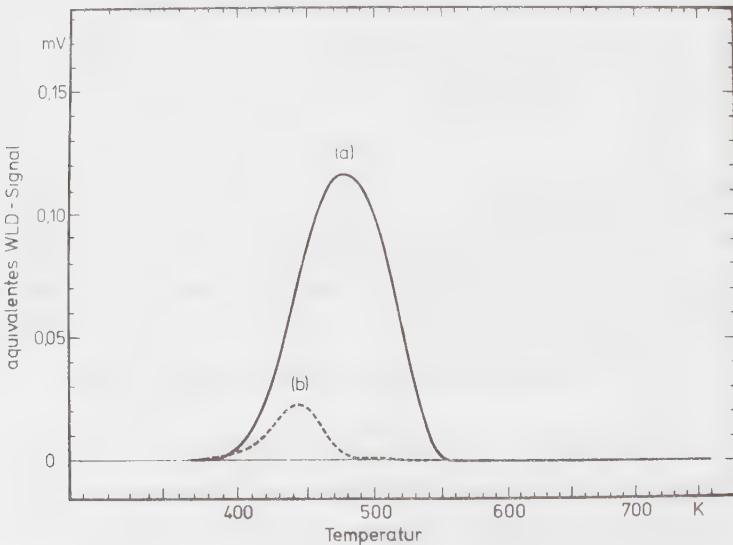


Abb. 56: TD-Spektren von C_2H_4 , vorbelegt bei 370 nm, Oxid aktiviert bei 760 K, (a) an reiner Oberfläche, (b) nach CO_2 -Vorbeleuchtung bei 470 K.

Zustandes α erklärt werden. Die thermisch desorbierte Menge beträgt insgesamt nur $3,7 \cdot 10^{15}/\text{m}^2$.⁴⁾

Wählt man die Vorbelegungstemperatur 370K für C_2H_4 , wird nurmehr Zustand β gebildet. Die erhebliche Auswirkung der "starken" CO_2 -Vergiftung auf diese Spezies ist in Abb. 56 durch den Vergleich des Spektrums ohne (a) und mit (b) CO_2 -Präadsorption dargestellt. Die thermisch desorbierte Menge (Zustand β) fällt um fast eine Größenordnung von $6,4 \cdot 10^{15}/\text{m}^2$ auf $7,6 \cdot 10^{14}/\text{m}^2$.

$T_a = 900\text{K}$:

Bei der höheren Aktivierungstemperatur ergeben sich dagegen wesentlich andere Spektren, wie Abb. 57 für die entsprechende Versuchsreihe zur Abb. 55 zeigt.

In Kurve (a) in Abb. 57 sind an unvergifteter Oberfläche wiederum zwei Zustände zu erkennen, die nunmehr durch zwei klar getrennte Peaks mit Maxima bei 400K und 575K gegeben sind. Vor allem die Position des 2. Peaks ist nicht mit der des entsprechenden bei $T_a = 760\text{K}$ zu vergleichen, daher wird der zugehörige Zustand mit γ' und der dem 1. Peak zugeordnete mit α' im folgenden bezeichnet. Die thermisch desorbierte Menge beider Peaks beträgt $2,2 \cdot 10^{16}/\text{m}^2$.

Vergiftung mit Carbonaten der Gruppe C' (Kurve (b)) verringert die Besetzungsdichten beider Adsorptionszustände bereits erheblich. Der Gesamtwert reduziert sich auf $1,1 \cdot 10^{16}/\text{m}^2$.

Beide Peaks werden von der Hochtemperaturseite abgebaut.

⁴⁾ Die TD-Spektren von CO_2 wurden durch nachträgliche C_2H_4 -Adsorption nicht beeinflusst (vgl. Verdrängungsversuch S. 268).

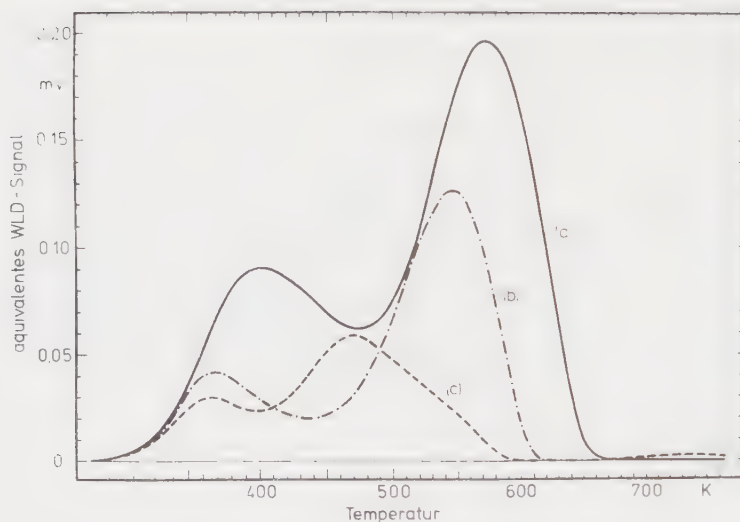


Abb. 57: TD-Spektren von C_2H_4 , vorbelegt bei 308 K, Oxid aktiviert bei 900 K, (a) an reiner Oberfläche, (b) nach CO_2 -Vorbelegung bei 470 K, (c) nach CO_2 -Vorbelegung bei 370 K.

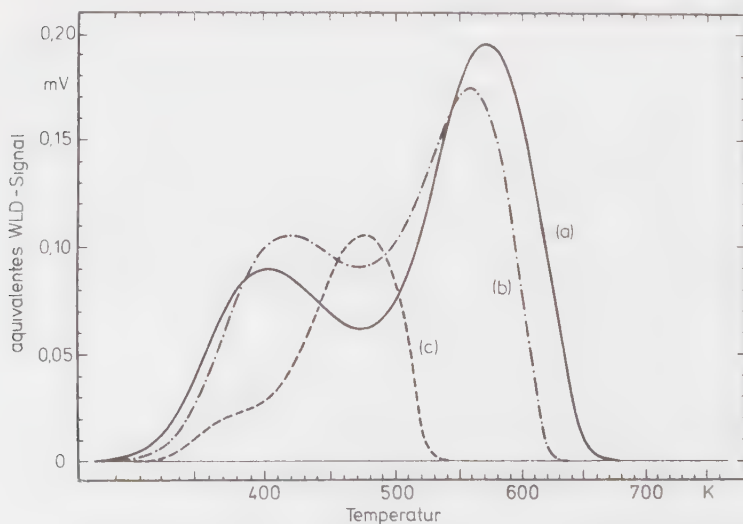


Abb. 58: TD-Spektren von C_2H_4 , vorbelegt bei 308 K, Oxid aktiviert bei (a) 900 K, (b) 940 K, (c) 760 K.

Auffällig stark davon betroffen ist das Gebiet von etwa 370-470K. Die Peakmaxima liegen bei 370K und 545K.

Vorbelegung mit Carbonaten der Gruppe A' (Kurve (c)) führt in Zustand α' nur noch zu geringen weiteren Einbußen, dagegen sind die Auswirkungen auf den 2. Peak erheblich. Während das Peakmaximum für α' sich nur geringfügig nach 365K verschiebt, kommt das zweite Maximum bei 470K mit um 85K tieferer Temperatur als in Spektrum b zu liegen. Die thermisch desorbierte Menge sinkt auf insgesamt $7,2 \cdot 10^{15}/\text{m}^2$.

Im Tailing des 2. Peaks ist bei ca. 550K eine Schulter zu erkennen, die einem Bandenrest des Zustandes γ' zugeordnet werden soll. Der 2. Peak im Spektrum (c) wird jedoch auf eine Promotorwirkung der Carbonate der Gruppe A' auf die Besetzung eines Zustandes β' zurückgeführt, der vermutlich auch in den Spektren (a) und (b) latent existiert und hier mit $\bar{\beta}'$ bezeichnet werden soll.

Im übrigen wäre unter der Annahme, daß der 2. Peak der Kurve (a) in Abb. 57 nicht einem dritten Zustand γ' , sondern dem Zustand β' zuzuordnen wäre, die Verschiebung des Maximums um mehr als 100K bei starker Vergiftung in Kurve (c) nur schwerlich mit einer Labilisierung dieses Zustandes zu erklären.

Weitere Hinweise darauf, daß im Gebiet zwischen den zu α' und γ' gehörenden Peaks, also im Temperaturbereich von etwa 400 ... 500K, verwickelte Verhältnisse vorliegen, zeigen die noch folgenden Untersuchungen über das Wasserstoffaustauschverhalten der in diesem Bereich desorbierenden Spezies.

$T_a = 760-940K:$

Zuvor soll noch ein Vergleich der Spektren an unvergifteter Oberfläche unter Einbeziehung einer dritten Aktivierungstemperatur vorgenommen werden, der in Abb. 58 mit Spektrum (a) für $T_a = 900K$, Spektrum (c) für $T_a = 760K$ und dem bisher noch nicht gezeigten Spektrum (b) für $T_a = 940K$ dargestellt ist.

Bei einer Gegenüberstellung der Kurven (a) und (b) ist zu erkennen, daß im angesprochenen Bereich 400 ... 500K die Belegung beim Übergang von $T_a = 900K$ auf $T_a = 940K$ weiter anwächst.

Die gesamte thermisch desorbierte Menge sinkt jedoch von $2,2 \cdot 10^{16}/m^2$ auf $1,8 \cdot 10^{16}/m^2$. Andererseits wird nämlich der zweite Peak in Spektrum (b), der aller Wahrscheinlichkeit nach wieder dem Zustand γ' zugeordnet werden kann, auf der Hochtemperaturseite gegenüber Spektrum (a) abgebaut.

Ein ähnliches Verhalten war bei CO_2 im Hochtemperaturteil zwischen $T_a = 900K$ und $T_a = 940K$ (Abb. 44 und 45) zu erkennen gewesen. Auf eine Deutung in diesem Zusammenhang wird in der Diskussion in Abschnitt 5.2.3. eingegangen.

Zwischen den in Abb. 58 durch Spektrum (c) angedeuteten Zuständen α und β und den durch Spektrum (a) erkennbaren Zuständen α' und γ' ist offensichtlich kein unmittelbarer Zusammenhang herstellbar.

5.2.2.2. Pyridinvergiftung

Bereits bei einer Vorbelegung der Oxidoberfläche mit geringen Mengen von Pyridin bei 660 K trat die vollständige Blockierung aller Zentren ein, an denen thermisch desorbierbare Äthylen-spezies gebildet wurden.

5.2.2.3. Wasserstoffaustausch

Bei höheren Olefinen (Propylen, Buten) konnten durch Wasserstoffaustausch mit Deuterium aus der Gasphase in stationären Versuchen Rückschlüsse auf die Struktur der Adsorptionskomplexe gezogen werden (5, 11, 14).

Austauschversuche sollten daher auch mit chemisorbiertem Äthylen durchgeführt werden. Dazu wurde während der isothermen Desorption der Olefinvorbelegung bei $T_v = 308\text{K}$ der noch adsorbierte Anteil mit Deuterium bei einem Partialdruck von ca. 100mbar für 0,5h überströmt.

Unter ähnlichen Versuchsbedingungen, jedoch mit H_2 in der Gasphase, ist auch eine Hydrierung des Olefins gefunden worden (99). Das gebildete Äthan wurde nach diesen Untersuchungen innerhalb einer kurzen isothermen Desorptionszeit (0,3h) quantitativ desorbiert, so daß das thermisch desorbierte Material vollständig aus noch nicht umgesetztem Äthylen bestand (99).

Bei den vorliegenden Versuchen konnte also davon ausgegangen werden, daß durch die Thermodesorptionsspektren aus beiden konkurrierenden Reaktionen der Hydrierung und des Austausches mit Deuterium nur die Austauschprodukte (neben weiteren Edukt-Material) erfaßt wurden.

$T_a = 760K$:

Abb. 59 zeigt die Ergebnisse der Deuterierungsanalyse in Form von drei Thermodesorptionsspektren für die Anteile an d_0 -bis d_2 -Äthylen, die sich nach einem Austauschversuch an einem bei 760K aktivierten Oxid ergaben.

Diese Spektren wurden rechnerisch aus den massenspezifisch aufgenommenen TPD-Kurven der Massen 26, 29 und 30 rekonstruiert entsprechend der Näherungsmethode nach Kap. 3.2.5.5.

Zum leichteren Vergleich der Form der Spektren sind die Ordinate des d_1 -Anteiles 10fach und die des d_2 -Anteiles 100fach gedehnt.

Im Spektrum für undeuteriertes Äthylen (Kurve (a)) fällt ein geringer Abbau der vorderen Peakflanke zwischen 370 und 420 K gegenüber dem vergleichbaren Ergebnis ohne Austausch (Kurve (a) in Abb. 55) auf. Dieser Abbau kann als Folge der konkurrierenden Hydrierungsreaktion erklärt werden.

Die dadurch bedingte Reduzierung der thermisch desorbierten Menge hielt sich jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit (s.u.).

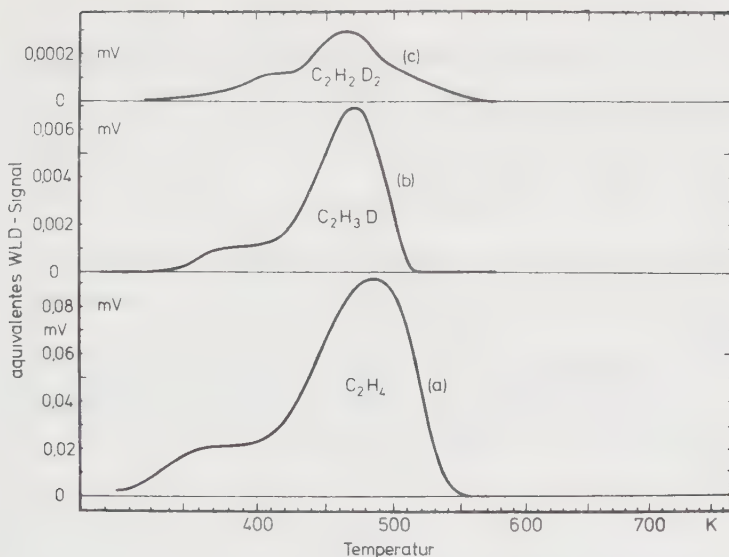


Abb. 59: TD-Spektren von Äthylen nach Wasserstoffaustausch, Oxid bei 760 K aktiviert, (a) ohne Austausch (b) einfach deuteriert, (c) zweifach deuteriert.

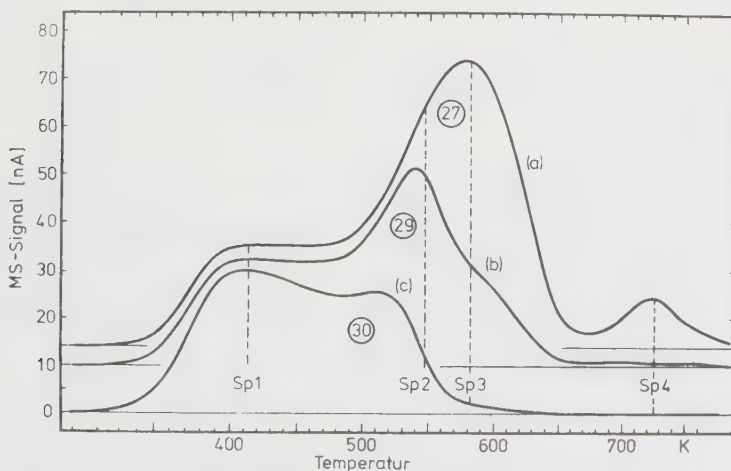


Abb. 60: Massenspezifische TD-Spektren von Äthylenbruchstücken nach Wasserstoffaustausch, Oxid bei 940 K aktiviert, (a) Masse 27, (b) Masse 29, (c) Masse 30.

Dagegen erfolgt der Abbau des Spektrums (a) durch Deuterium-austausch gleichmäßig im gesamten Temperaturbereich, sogar mit leichter Bevorzugung des Hauptpeaks für Adsorptionszustand β gegenüber der Schulter für Zustand α .

Dieser Unterschied wird vor allem im zweifach deuterierten Produkt sichtbar und widerspricht dem allgemeinen, bei Propylen noch zu berichtenden Trend, daß der Austauschgrad umso größer ist, je niedriger die zugehörige Desorptionstemperatur (i.a. niedrigere Aktivierungsenergie) ist.

Die mit allen drei Spezies thermisch desorbierte Menge unterschied sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht von derjenigen, die ohne Austausch ermittelt wurde.

$$\underline{T_a = 940 \text{ K:}}$$

Ein analoges Austauschexperiment bei der Aktivierungstemperatur $T_a = 940 \text{ K}$ erbrachte jedoch völlig andere Ergebnisse.

Zu einer vollständigen Rekonstruktion der Thermodesorptionsspektren der dabei auftretenden fünf Substanzen (d_0 - bis d_4 -Äthylen) ähnlich einer Darstellung wie in Abb. 59 wäre die Registrierung von fünf massenspezifischen TPD-Kurven erforderlich gewesen, was jedoch mit der vorhandenen Apparatur nicht möglich war.

Die in Abb. 60 dargestellten drei massenspezifischen Kurven für die Massen 27, 29 und 30 können deshalb nicht als Spektren bestimmter Deuterierungsprodukte gelten, sondern müssen

jede für sich als Superposition veränderlicher Anteile unterschiedlicher Bruchstücke mehrerer Substanzen betrachtet werden.

Eine angenäherte Deuterierungsanalyse war nur mit Hilfe einzelner vollständiger Massenspektren bei bestimmten Temperaturen möglich, die in Abb. 60 markiert sind (Sp 1 ... Sp 4).

Zur Auswertung der Massenspektren wurde wiederum die Näherungsmethode aus Kap. 3.2.5.5. angewandt, der vereinfachende Annahmen über die Bruchstückbildung deuterierter Derivate zugrundeliegen.

Die Ergebnisse der Deuterierungsanalyse für die Spektren 1-3 sind in Tab. 7 zusammengestellt. Spektrum 4 enthielt kein Äthylen.

Tab. 7

Deuteriumanalyse bei Äthylen ($T_a = 940 \text{ K}$)

Spektrum Nr.	1	2	3
Temperatur K	410	550	580
Adsorptionszustand ⁺)	α'_2	γ'_1	γ'_2
C_2H_4 %	5	40	69
C_2H_3D %	5	36	22
$C_2H_2D_2$ %	21	13	4
$C_2H_1D_3$ %	40	7	3
C_2D_4 %	29	4	2

⁺) Die weitere Unterteilung innerhalb von α' wird in Abschnitt 5.2.3. erläutert.

Der kleine separate Peak in Kurve (a) bei 725 K rührt von einem geringen Rest an Propylen her, der als Verunreinigung aus dem Gasdosiersystem bei Adsorption eingetragen worden war.

Das Ergebnis der Analyse von Spektrum 3, das im Maximum des 2. Peaks aufgenommen wurde, steht in guter Übereinstimmung mit Resultaten von CVETANOVIC et al. (9), wonach der Deuteriumaustausch von perdeuteriertem Äthylen mit der Oberfläche im zweiten TPD-Peak etwa 20% C_2D_3H erbrachte, der Rest tauschte nicht aus.

Für die Adsorptionszustände α' und γ' und weitere vermutete, die sich bei der Diskussion der Ergebnisse der Abb. 58 (analoges Experiment in Kurve (b) ohne D-Austausch) nicht genau identifizieren ließen, liefert der Wasserstoffaustauschversuch folgende Resultate:

Im Zustand α' , dessen Peakmaximum im Thermodesorptionsspektrum (b) in Abb. 58 näherungsweise bei der Temperatur liegt, bei der Massenspektrum 1 nach Abb. 60 aufgenommen wurde, findet entsprechend der in Tab. 7 angegebenen Analyse bevorzugt mehrfacher Austausch bis zur völligen Deuterierung statt.

Für den Zustand γ' , dessen Peakmaximum im Thermodesorptionsspektrum für Äthylen (Abb. 58) seiner Lage nach etwa dem Maximum der Kurve (a) in Abb. 60 entspricht, kann im wesentlichen nur die qualitative Aussage gelten, daß in begrenztem Umfang Austausch gefunden wird, der sich hauptsächlich auf einen Liganden beschränkt, wie der rasche Abfall der Kurve (c) für höhere Deuterierungsstufen bis 570 K anzeigt.

Der Austauschgrad der einfachen Deuterierung sinkt, wie der Verlauf der Kurve (b) andeutet und der Vergleich der Analyse der Massenspektren 2 und 3 in Tab. 7 zeigt, mit wachsender Temperatur.

Im Übergangsgebiet zwischen den zu α' und γ' gehörenden Peaks, also im Bereich etwa von 450 bis 550 K, liegen verwickeltere Verhältnisse bzgl. des Austauschgrades verschiedener Deuterierungsstufen vor, die sich aus dem vorhandenen Material nicht rekonstruieren lassen.

Es kann sich dabei jedoch nicht nur um die Überlappung eines Tailings des Peaks von Zustand α' mit der Peakfront von Zustand γ' handeln. Dem widerspricht die Ausbildung eines lokalen Maximums in Kurve (c) für mindestens zweifach deuterierte Produkte bei 520 K ebenso wie das Auftreten des Maximums in Kurve (b) bei 540 K.

Grundsätzlich ist der an verschiedenen Stellen der TPD-Kurven errechnete prozentuale Austauschgrad einer bestimmten Deuterierungsstufe von den gewählten experimentellen Bedingungen während der Austauschreaktion abhängig, also von Reaktions-temperatur, Reaktionszeit und Gasdruck des Reaktionspartners Deuterium. Kinetische Messungen hierzu wurden nicht vorgenommen. Um qualitative Unterschiede im Austauschverhalten mehrerer Adsorptionszustände des Olefins zu charakterisieren, dazu waren die gewählten Versuchsbedingungen offensichtlich geeignet. Wegen übereinstimmender Reaktionsbedingungen lassen sich auch die Ergebnisse der beiden zu verschiedenen Aktivierungstemperaturen gehörenden Versuche (Abb. 59, 60) miteinander

qualitativ vergleichen.

Es bleibt jedoch auch unter den genannten Aspekten zur Kinetik sehr zweifelhaft, ob die starke Abnahme des Austauschgrades in der ersten Deuterierungsstufe bei steigender Temperatur, wie sie sich aus der Kurve (b) in Abb. 60 im Bereich zwischen 540 K und 650 K ergibt, sich als Ausdruck einer energetischen Heterogenität des Zustandes γ' erklären läßt, denn dazu müßte sich die Kinetik des Austausches infolge einer Erhöhung der Aktivierungsenergie der Austauschreaktion an einer Zentrenart in viel zu hohem Umfang verändern.

Vielmehr liegt die Vermutung nahe, daß durch das Maximum in Kurve (b) in Abb. 60 eine weiterer Unterscheidung in zwei Adsorptionszustände γ'_1 und γ'_2 angedeutet wird, wobei das Maximum zu γ'_1 und die Schulter bei 600 K zum Zustand γ'_2 gehören könnte. Endgültige Klarheit läßt sich jedoch mit den vorliegenden Ergebnissen nicht schaffen.

5.2.3. Diskussion

Die Unterscheidung mehrerer Adsorptionszustände α , β , γ' nach ihrer Bandenlage im Thermodesorptionsspektrum bezieht sich zunächst nur auf die Größe der Wechselwirkungsenergie zwischen Adsorptiv und Zentrum und enthält nur eine einzige Kenngröße zur gemeinsamen Beschreibung beider Wechselwirkungspartner. Wegen

des sehr begrenzten Auflösungsvermögens der TD-Spektroskopie und der häufig anzutreffenden Bandenüberlappung läßt sich die Existenz bestimmter Zustände aus einem Spektrum gar nicht erkennen.

Mit Hilfe der CO_2 -Präadsorption und der Austauschversuche gelang es jedoch, wesentlich feiner zu differenzieren und zusätzliche Informationen über die Partner Adsorptiv und Adsorbens zu gewinnen.

Nachfolgend sollen erste Schlüsse aus den Versuchsergebnissen auf Zentrenarten und Adsorptionsstrukturen gezogen werden.

Eine vertiefte Betrachtung wird bei der gemeinsamen Diskussion der Ergebnisse beider Gifte und beider Olefine mit dem Versuch einer Interpretation in Kap. 6 angestellt.

Der Dehydroxylierungsgrad bestimmt in entscheidender Weise die Eigenschaften der adsorbierten Spezies, wenn die Aktivierungstemperatur im Bereich von 760 bis 940 K verändert wird. Nach der scheinbaren äußerlichen Ähnlichkeit der Spektren war dies nicht zu erwarten.

Allen Zentren der in Frage kommenden Zustände ist als Bestandteil ein Lewis-saures Al-Kation zuzuordnen, wie die Ergebnisse der völligen Blockierung durch Pyridin zeigen.

Im einzelnen kann folgende Unterscheidung mehrerer Zentrenarten vorgenommen werden. Dazu soll zunächst von Zustand β ausgegangen werden, bei dem die Ergebnisse am besten überschaubar sind.

Zustand β :

Auf die Bildung dieses an der relativ hydroxylgruppenreichen Oberfläche ($T_g = 760$ K) dominierenden Zustandes wirkt die Präadsorption von CO_2 -Spezies der Gruppe B, die zu einem beträchtlichen Teil aus Bicarbonat bestehen, blockierend. Es liegt also die Annahme nahe, daß von β - C_2H_4 ebenso wie von Bicarbonat ein Paarzentrum mit tetraedrisch koordinierter Hydroxylgruppe beansprucht wird, das als X-Zentrum (37) bekannt ist, hier aber aus Gründen der Vereinheitlichung der Nomenklatur vorerst als B-Zentrum (Zentrum für Adsorptionszustand β) bezeichnet werden soll.

Dieser aus dem Vergiftungsverhalten gezogene Schluß wird auch durch die Austauschergebnisse gestützt. Mit IR-Untersuchungen ist eine Wechselwirkung mit der zum X-Zentrum gehörigen Hydroxylgruppe nachgewiesen worden (15, 44) und es ist auch bekannt, daß diese Hydroxylgruppe besonders leicht mit Deuterium aus der Gasphase Wasserstoff austauscht (15), so daß es plausibel erscheint, daß ein am X-Zentrum adsorbiertes Äthylenmolekül ebenfalls bevorzugt mit dieser Hydroxylgruppe Deuterium austauscht.

Da bevorzugt lediglich Einfachaustausch beobachtet wird und an Al_2O_3 generell dissoziative Adsorption angenommen wird (5,11,15), soll in Analogie zu Ergebnissen stationärer Austauschversuche (11) als Adsorptionsstruktur eine Vinylstruktur postuliert werden.

Der in geringem Maße beobachtete zweifache Austausch könnte

z.B. durch Mehrfachadsorption erklärt werden.

Genauere Vorstellungen werden in Kap. 6.3. bei der Diskussion über die Adsorptionsstrukturen der Olefine entwickelt.

Zustand β' :

Über den an der hydroxylgruppenärmeren Oberfläche ($T_a = 900$ K) gefundenen, bei gleicher Temperatur wie β erscheinenden Zustand β' liegen nur wenige Informationen vor, da er im TD-Spektrum zwischen zwei Banden (für α' und γ') wegen seiner geringen Intensität verschwindet und nur bei deren gleichzeitigem Abbau durch CO_2 -Vergiftung durch einen Promotoreffekt bei CO_2 -Koadsorption in Erscheinung tritt.

Analoge Beobachtungen bei Propylen stützen die Annahme seiner Existenz, wie in Kap. 6.2. noch dargelegt wird.

Zustände α und $\bar{\alpha}$:

Völlig gegensätzliche Entwicklung der Besetzungsdichte in Zustand α bzw. $\bar{\alpha}$ bei Vorbelegung mit CO_2 -Spezies der Gruppe B kann nur als Zeichen für die Existenz einer weiteren Zentrenart verstanden werden, welche im folgenden Zentrum A genannt werden soll.

Wie noch aus analogen Betrachtungen in Propylen bei Anwendung verschiedener Drucke während der Olefinadsorption hervorgeht, kann $\bar{\alpha}$ als ein mit α identischer Zustand angesehen werden.

Die der üblichen Vorstellung einer Zentrenblockierung widersprechende Erhöhung der Adsorptionskapazität bei Präadsorption einer anderen Substanz läßt den folgenden Vergleich mit einem ähnlichen, am System Pyridin/ CO_2 beobachteten Effekt als möglich erscheinen.

Die an X-Zentren präadsorbierte Pyridonspezies vermag ebenfalls bei der Aktivierungstemperatur 770 K nach IR-spektroskopischen Ergebnissen (Kap. 5.1.5.2.) die Adsorptionskapazität für CO_2 zu erhöhen, und zwar betrifft dies die Struktur "organic bridging" - Carbonat (Gruppe A').

Wahrscheinlich wird der Adsorptionszustand $\bar{\alpha}$ für C_2H_4 durch Präadsorption von CO_2 als Bicarbonat an X-Zentren an der in gleicher Weise aktivierten Oberfläche geschaffen. Es könnte hier ebenfalls der Einfluß eines induktiven Effektes vorliegen, wie MORTERRA et al. (43) bereits für Pyridin/ CO_2 vorgeschlagen haben.

Auch das Verschwinden des Effektes an der höher ausgeheizten Oberfläche ist beiden Fällen gemeinsam, so daß die Beteiligung von OH-Gruppen möglich erscheint.

Ähnlich hohe Austauschaktivität wie im Zustand β kann z.B. so gedeutet werden, daß ein analoger Austauschmechanismus unter Einbeziehung der Hydroxylgruppe des X-Zentrums vorliegt, so daß auch daraus ein Hinweis auf eine unmittelbare Nachbarschaft zwischen dem zu α gehörigen Zentrum A und dem Zentrum B (spezielles X-Zentrum) entnommen werden könnte.

Als Adsorptionsstruktur für α - C_2H_4 wäre nach dem Austausch-

versuch ebenfalls eine Vinylstruktur denkbar.

Zustand α' :

Wie bereits bei der Analyse der TD-Spektren der Abb. 57, 58 und 60 vermutet wurde, könnten sich im ersten Peak bei $T_a = 900$ K möglicherweise mehrere Desorptionsbanden überlagern.

Eine sichere Unterscheidung mehrerer Zustände in diesem Gebiet ist kaum möglich.

Dennoch gibt es Hinweise auf die nachfolgende Differenzierung in mindestens zwei Zustände α'_1 und α'_2 .

Zustand α'_2 ist in der Hochtemperaturflanke des ersten Peaks der Abb. 57 enthalten und wird bereits durch schwache Vergiftung eliminiert. Seine Zentrendichte wächst noch weiter bei $T_a = 940$ K (Abb. 58). Diese beiden Eigenschaften würden für eine vollständige Blockierung durch Carbonate der Gruppe C' oder noch weitere, nicht im IR-Spektrum identifizierte CO_2 -Spezies sprechen. Eine genauere Aussage ist jedoch nicht möglich.

Zustand α'_1 soll dem verbleibenden Bandenrest an der Niedertemperaturflanke des Peaks für α' zugeordnet werden (Kurve (b) in Abb. 57). Nach Bandenlage und Indifferenz gegen leichte Vergiftung zeigen sich Parallelen zu Zustand α ($T_a = 760$ K).

Die Tatsache, daß bei starker CO_2 -Vorbelegung α'_1 und α sich verschieden verhalten, läßt sich folgendermaßen deuten: Bei der höheren Aktivierungstemperatur kommt für α'_1 kein sichtbarer Promotoreffekt durch Bicarbonat wie bei α zum Tragen, da die

Konzentration der Hydroxylgruppen an der Oberfläche und die Bedeckung mit Carbonaten der Gruppe B geringer sind als bei $T_a = 760$ K, daß dafür aber die Bedeckung mit Carbonaten der Gruppe A' (vor allem "organic bridging") erhöht ist, die zugleich die Adsorptionskapazität für α_1' vermindern, so daß durch deren konkurrierende Wirkung der reduzierte Promotoreffekt gänzlich kompensiert wird.

Zustand γ' :

Wie bereits in Abschnitt 5.2.2.1. beim Vergleich der Spektren verschiedener Aktivierungstemperaturen (Abb. 58) und aus dem Vergiftungsverhalten (Abb. 57) geschlossen wurde, wird bei $T_a = 900$ K neben dem Zustand β' , der im Mittelteil des Spektrums verborgen liegt und dessen Bande wie die von β bei ca. 470 - 480 K erscheint, ein dritter Zustand γ' mit Peak bei 570 K gefunden, so daß schon von der Bandenlage her für γ' keine Beziehung zum 2. Peak des Spektrums bei $T_a = 760$ K und dessen Zustand β bestehen kann.

Von β' unterscheidet sich γ' eindeutig durch das Vergiftungsverhalten bei starker CO_2 -Vorbelegung (β' : Carbonate A' sind Promotor) und durch die Austauschaktivität.

Daß bei $T_a = 760$ K ein γ' entsprechender Zustand γ nicht gebildet wird, ist aus der relativ starken Vergiftbarkeit von γ' bei geringer CO_2 -Vorbelegung (Carbonate C') zu erkennen.

Das zu γ' gehörige Zentrum für C_2H_4 wird offenbar nur bei hoher Aktivierungstemperatur gebildet und ist durch Carbonate

der Gruppe C' vergiftbar.

Daher muß angenommen werden, daß dieses Zentrum als basischen Bestandteil reaktive Sauerstoffionen enthält und sowohl für das Gift als auch für das Olefin jeweils hohe Bindungsenergie besitzt.

Diese Annahme wird auch durch einen analogen Verlauf der Dichte dieser Zentren in Abhängigkeit von der Aktivierungstemperatur mit Maximum bei $T_a = 900$ K im Bereich 760 - 940 K gestützt, wie ein Vergleich der Höhe des Bandenrückens in Abb. 44 und 45 im Bereich 500 - 600 K für CO_2 mit der Bandenfläche für $\gamma'- C_2H_4 in Abb. 58 zeigt.$

Das Zentrum für $\gamma'- C_2H_4 unterscheidet sich hinsichtlich seines basischen Bestandteiles also klar vom Zentrum B, das für Zustand β postuliert wurde, und wird im folgenden Zentrum C' genannt.$

Weitere Argumente für diese Unterscheidung liefern entsprechende Betrachtungen zu Ergebnissen des höheren Olefins Propylen und die Diskussion in Kap. 6.2.

Eine weitere Differenzierung innerhalb dieser Zentrenart entsprechend den bei den Austauschversuchen gefundenen Zuständen γ'_1 und γ'_2 kann jedoch nicht gegeben werden.

Es wird angenommen, daß für Zentrenart C' ein verhältnismäßig breites Energiespektrum existiert, wobei die Austauschaktivität mit wachsender Bindungsenergie des Olefins abnimmt.

CVETANOVIC et al. (61,9) führten TPD-Versuche mit C_2H_4 an einem anders präparierten Oxid durch. Daher sind deren Spektren und die darin enthaltenen Bandenverhältnisse mit den hier gewonnenen Ergebnissen nicht unmittelbar vergleichbar.

Wie weitere Versuche dieser Autoren (97) zeigten, wurde das Verhältnis der Bandenflächen des ersten zum zweiten Peak nach Rehydroxylierung des Oxids an feuchter Luft bei hoher Temperatur zugunsten des zweiten verändert. Diese Änderung tendierte damit in Richtung auf die in dieser Arbeit gefundenen Resultate mit relativ hoher Konzentration in β - und γ' -Zuständen.

Die in den vorliegenden Versuchen verwendete Präparationsmethode unterschied sich von der durch CVETANOVIC et al. (9,97) benutzten durch eine wesentlich längere Dauer der Umwandlungsphase vom Hydroxid in das Oxid, die bei höherer Temperatur und unter Luft anstelle von Vakuum vorgenommen wurde. Wegen der dabei herrschenden höheren Wasserdampfpartialdrucke kann angenommen werden, daß die hier verwendete Methode zugleich ähnlich einem Hochtemperaturrehydroxylierungsprozeß nach Vakuumdehydroxylierung wirkt.

Es ist bekannt, daß Rehydroxylierung (und anschließende Dehydroxylierung) die Sorptionseigenschaften von $\eta-Al_2O_3$ für Adsorption von CO_2 und Pyridin (40,43) zu stabilisieren vermag.

5.3. Propylen

Mit Propylen wurden im wesentlichen gleiche Versuchsreihen wie mit Äthylen durchgeführt.

Es lagen zwar schon TPD-Experimente über Propylen an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vor (63). Diese waren jedoch ebenso wie die vorbekannten TPD-Versuche über Äthylen (9,61) an einem anders präparierten Oxid und nur bei einer einzigen Aktivierungstemperatur (870 K) durchgeführt worden.

Bei Wasserstoffaustausch von Propylen in Gasgemischen aus D_2 und C_3H_6 an Al_2O_3 war mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie verschiedentlich (11,12,14) nachgewiesen worden, daß der D-Einbau sehr rasch nur in Vinylstellung erfolgt. Diese Ergebnisse waren jedoch unter statischen Bedingungen unter z.T. recht hohen Propyldrucken (10 - 600 mbar) gewonnen worden.

Wie ROSYNEK und HIGHTOWER (10) bei entsprechenden Versuchen an Butenen feststellten, findet rascher Austausch an anderen Zentren als solchen statt, die in TPD-Experimenten beobachtet werden. Unter den durch TPD erfaßten chemisorbierten Spezies tauschen die leichter gebundenen mit D_2 aus der Gasphase aus, die fester gebundenen dagegen nur mit deuterierten Hydroxylgruppen der Oberfläche (10). Die Austauschzentren waren durch CO_2 in unterschiedlichem Maße vergiftet.

TPD-Versuche mit Propylen erschienen daher für einen Vergleich

mit eigenen über Äthylen und anderen (10) über Buten interessant.

5.3.1. Vorbelegungsbedingungen

Als Aktivierungstemperaturen waren nur noch 760 und 940 K vorgesehen.

Die Daten des Vorbelegungsprozesses wurden analog zu denjenigen der Äthylenversuche gewählt (vgl. auch Tab. 5, S. 139). Als Temperatur wurde dabei einheitlich 308 K benutzt, in Ausnahmefällen 370 K.

Bei $T_a = 760$ K wurde der Einfluß des Adsorptionsdruckes auf das Thermodesorptionsspektrum untersucht. Reaktionen (Polymerisation) traten nicht auf, jedoch war die Ausbildung des ersten Peaks druckabhängig. Dieser erste Peak zeigte eine Erhöhung der Adsorptionskapazität bei CO_2 -Vorbelegung, ähnlich dem entsprechenden Versuch mit Äthylen, so daß eine weitere Versuchsreihe mit erhöhtem Adsorptionsdruck durchgeführt wurde.

Auf die Bestimmung von aus der Frontalanalyse und Strömungskalorimetrie ermittelten relativen Werten der Adsorptionsehtalpie mußte wie bei Äthylen wegen zu großer experimenteller Fehler verzichtet werden.

5.3.2. Thermodesorption

Um einen unmittelbaren Vergleich mit den Thermodesorptionspektren von Äthylen zu ermöglichen, wurde wiederum einheitlich eine Heizrate von 15 K/min verwendet. Wegen der niedrigen Signalspannungen des WLD war auch bei Propylen eine Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desorption nach REDHEAD mit hinreichender Genauigkeit nicht möglich.

5.3.2.1. CO₂-Vergiftung

Es wurden wiederum die gleichen Präadsorptionsbedingungen für CO₂ wie bei Äthylen benutzt für "schwache Vergiftung" ($T_p = 470$ K, Carbonate Gruppe C bzw. C') und für "starke Vergiftung" ($T_p = 370$ K, überwiegend Bicarbonat bei $T_a = 760$ K bzw. Carbonate Gruppe A' bei $T_a = 940$ K). Eine genauere Charakterisierung wurde bereits in Kap. 5.1.6. gegeben.

$T_a = 760$ K:

Je eine Versuchsreihe mit unvergifteter, schwach und stark vergifteter Oberfläche bei der niedrigen Aktivierungstemperatur zeigen Abb. 61 mit erhöhtem Adsorptionsdruck 8 mbar und Abb. 62 beim Normalwert von ca. 0,1 mbar.

Beide Versuchsreihen unterscheiden sich nur dadurch, daß bei hohem Druck die Niedertemperaturbande bei 395 K dominiert,

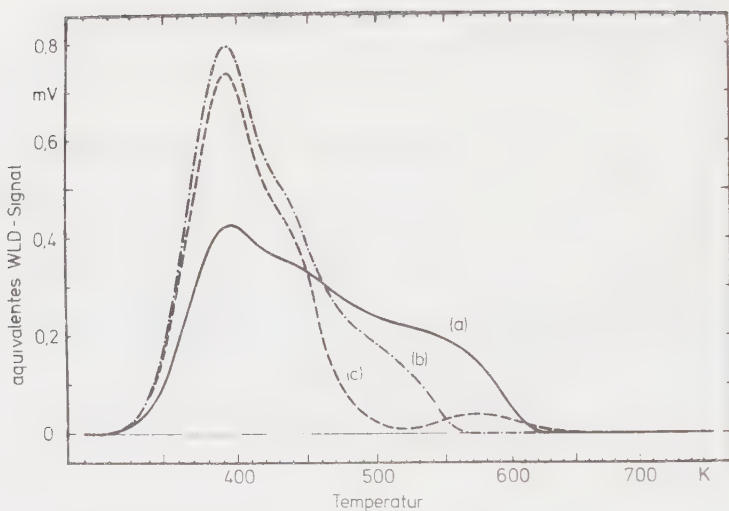


Abb. 61: TD-Spektren von C_3H_6 , vorbelegt bei 303 K und 8 mbar, Oxid aktiviert bei 760 K, (a) an reiner Oberfläche, (b) nach CO_2 -Vorbelegung bei 470 K, (c) nach CO_2 -Vorbelegung bei 370 K.

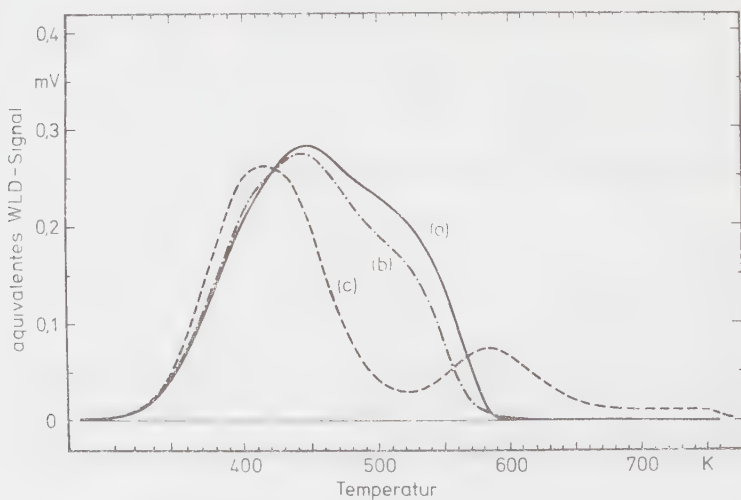


Abb. 62: TD-Spektren von C_3H_6 , vorbelegt bei 308 K und 0,1 mbar, Oxid aktiviert bei 760 K, (a) an reiner Oberfläche, (b) nach CO_2 -Vorbelegung bei 470 K, (c) nach CO_2 -Vorbelegung bei 370 K.

während sie unter Standardbedingungen nur noch als schwache Schulter bei 400 K zu erkennen ist (Kurven (a) in beiden Abbildungen).

An unvergifteter Oberfläche können aus drei sich stark überlappenden Banden drei Adsorptionszustände α , β und γ unterschieden werden. Die Peakmaxima der beiden letzteren liegen bei etwa 450 bzw. 550 K, ihre Besetzungsdichten sind nicht vom Adsorptionsdruck abhängig wie die von α .

Vorbelegung mit Carbonaten der Gruppe C (Kurve (b) in Abb. 61) verringert die Population in Zustand γ deutlich, erhöht sie aber in einem induzierten Zustand $\bar{\alpha}$ unter hohem Adsorptionsdruck beträchtlich.

Präadsorption von Carbonaten der Gruppe B (Kurven (c)) eliminiert Zustand γ vollständig und baut einen weiteren Zustand $\bar{\delta}$ mit Peakmaximum bei ca. 580 K auf. Während die Besetzungsdichte von $\bar{\alpha}$ bei hohem Adsorptionsdruck gegenüber geringer CO_2 -Bedeckung in praktisch unveränderter Weise erhöht bleibt, wird nun auch bei niedrigem Adsorptionsdruck, d.h. wenn nur noch die stärksten Zentren von α besetzt sind, eine höhere Population in diesem Bereich beobachtet, so daß der induzierte Zustand $\bar{\alpha}$ zu erkennen ist.

Die qualitative Abschätzung des Einflusses der CO_2 -Vorbelegung auf Zustand β ist wegen der starken Überlappung mit α und γ erschwert. Aus Abb. 62 läßt sich aber erkennen, daß geringe Vorbelegung kaum Einfluß auf β hat, dagegen wird die Besetzungsdichte bei "starker Vergiftung" durch Carbonate der Gruppe B merklich reduziert, vor allem auf der Hochtemperaturflanke.

$T_a = 940 \text{ K}:$

Wie Abb. 63 zeigt, werden auch bei der hohen Aktivierungstemperatur an der unvergifteten Oberfläche (Kurve (a)) wiederum drei Adsorptionszustände gefunden, die analog α' , β' und γ' genannt werden sollen.

Bereits beim Standardadsorptionsdruck 0,1 mbar dominiert Zustand α' mit Peakmaximum bei 390 K.

Das Energiespektrum für Zustand γ' hat sich gegenüber γ zu höheren Werten verschoben. Das Peakmaximum liegt nunmehr bei 580 K. Nur noch als schwache Schulter ist Zustand β' wieder bei 450 K erkennbar, d.h. seine Besetzungsdichte ist gegenüber β ($T_a = 760 \text{ K}$) insgesamt erheblich reduziert.

Schwache Vergiftung mit Carbonaten der Gruppe C' (Kurve (b)) reduziert die Besetzungsdichte von α' merklich und die von γ' sogar erheblich, während diejenige von β' kaum zu erkennen und ihre Entwicklung nicht abzuschätzen ist.

Starke Vergiftung mit Carbonaten der Gruppe A' (Kurve (c)) führt zu weiterer Abnahme der Population in den Zuständen α' und γ' , während eine Zunahme bei β' als induzierter Zustand $\bar{\beta}'$ gedeutet werden soll. Schließlich wird wieder ein Zustand $\bar{\delta}'$ analog zu $\bar{\delta}$ mit einem Peakmaximum bei 660 K gebildet.

Die Erhöhung der in den Zuständen $\bar{\beta}'$ und $\bar{\delta}'$ adsorbierten Mengen durch präadsorbiertes CO_2 wird in Abb. 64 verdeutlicht.

In dieser Versuchsreihe wurden beide Adsorptive bei 370 K ad-

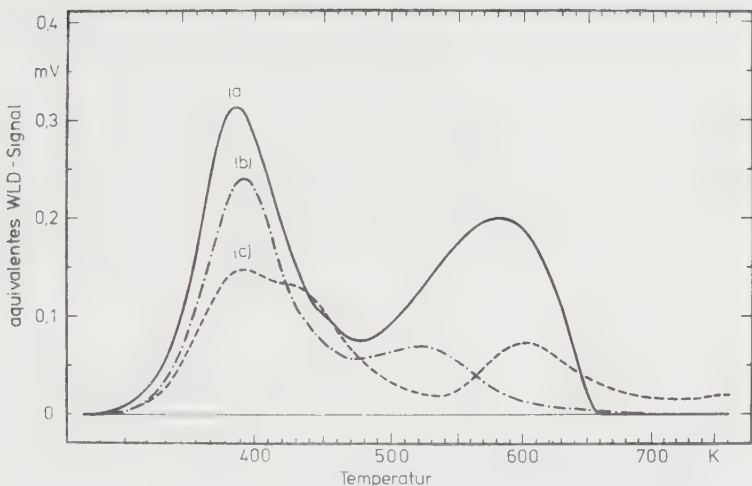


Abb. 63: TD-Spektren von C_3H_6 , vorbelegt bei 308 K, (0,1 mbar) Oxid aktiviert bei 940 K, (a) an reiner Oberfläche, (b) nach CO_2 -Vorbelegung bei 470 K, (c) nach CO_2 -Vorbelegung bei 370 K.

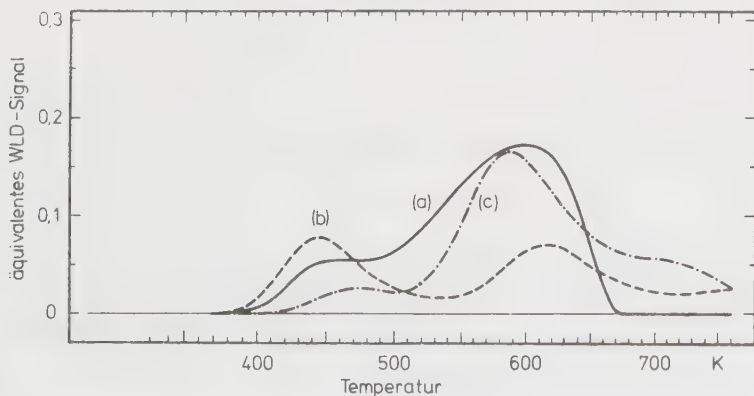


Abb. 64: TD-Spektren von C_3H_6 , vorbelegt bei 370 K (0,1 mbar), Oxid aktiviert bei 940 K, (a) an reiner Oberfläche, (b) nach CO_2 -Vorbelegung bei 370 K, (c) nach vertauschter Adsorptionsreihenfolge von C_3H_6 und CO_2 .

sorbiert. Zustand α' konnte daher nicht gebildet werden. Kurve (a) zeigt das Spektrum von Propylen allein, vergleichbar mit Kurve (a) aus Abb. 63 mit Zuständen β' und γ' .

Kurve (b) stellt das Spektrum von Propylen bei Präadsorption von CO_2 dar. Sie entspricht damit Kurve (c) in Abb. 63. Wegen des Fehlens des Zustandes α' wird die Erhöhung der Besetzungsdichte für β' gegenüber (a) deutlich sichtbar.

Kurve (c) wurde nach vertauschter Adsorptionsreihenfolge aufgenommen, d.h. CO_2 war erst nach C_3H_6 adsorbiert worden. Im zugehörigen Frontaldiagramm bei Adsorption von CO_2 konnte bei Frontdurchbruch die Desorption einer kleineren Menge an C_3H_6 beobachtet werden, d.h. CO_2 vermochte chemisorbiertes C_3H_6 von gemeinsam beanspruchten Adsorptionszentren zu verdrängen. Durch nachfolgende Olefinadsorption wie in Kurve (b) dagegen wurden generell so gut wie keine Verdrängung oder Beeinflussung der Spektrenform von CO_2 festgestellt.

Für die drei Zustände β' , γ' und δ' liefert der Vergleich innerhalb dieser drei Versuche folgende Interpretation.

1. Während präadsorbiertes CO_2 auf die Adsorption von C_3H_6 im Zustand β' begünstigend wirkt, wird in Zustand β' adsorbiertes C_3H_6 bei nachträglicher Adsorption von CO_2 von seinen Zentren teilweise verdrängt.
2. Obwohl präadsorbiertes CO_2 die Zentren des Zustandes γ' fast vollständig zu blockieren vermag, kann einmal an diesen Zentren adsorbiertes C_3H_6 nur zu einem geringen Prozentsatz von CO_2 verdrängt werden, hauptsächlich von den energie-

reichsten Zentren in eine bei noch höherer Temperatur desorbierende Adsorptionsform.

3. Auch die Formierung des Zustandes $\bar{\delta}'$ ist nur bei Anwesenheit von präadsorbiertem CO_2 möglich. Nachträglich adsorbiertes CO_2 kann die zu $\bar{\delta}'$ gehörige Spezies nicht mehr bilden.

5.3.2.2. Pyridinvergiftung

Ebenso wie bei Äthylen wurden bereits bei geringer Pyridinvorbelegung alle Zentren für thermisch desorbiertes Propylen blockiert.

5.3.2.3. Wasserstoffaustausch

Wie bei den Experimenten über Äthylen wurde Austausch zwischen chemisorbiertem Propylen und molekularem Deuterium aus der Gasphase beobachtet.

$$\underline{T_a = 760 \text{ K:}}$$

Bei niedriger Aktivierungstemperatur wurde in geringem Umfang Einfachdeuterierung und in noch geringerem Umfang Zweifachdeuterierung festgestellt. In Abb. 65 sind aus drei massenspezifischen TPD-Kurven der Massen 42,43 und 44 die Thermodesorptions-

spektren der Anteile d_0 -, d_1 - und d_2 -Propylen nach der in Kap. 3.2.5.5. beschriebenen Methode rekonstruiert worden.

Die Ordinate des d_1 -Anteiles wurde 10 fach, die des d_2 -Anteiles 100 fach gegenüber der Darstellung für die undeuterierte Spezies gedehnt.

Offensichtlich war im Adsorptionszustand α bevorzugter Austausch unter den gewählten Versuchsbedingungen zu beobachten. Dicht an der Grenze der Meßgenauigkeit deutete sich an einer leichten Asymmetrie der Kurve (b) gegenüber Kurve (c) und an einem schwachen Tailing der Bande für einfach deuteriertes Propylen an, daß auch die β -Spezies wahrscheinlich zu sehr geringem Austausch unter diesen Bedingungen neigte.

Das völlige Ausbleiben eines entsprechenden Peaks in der TPD-Kurve der Masse 16 zeigte an, daß der D-Einbau nicht in allylischer, sondern in vinylischer Position erfolgte.

Der Austauschgrad in beiden Stufen war in Zustand α etwa mit dem bei Äthylen in Zustand α und β beobachteten vergleichbar.

$T_a = 940 \text{ K}$:

Ebenfalls vergleichbar mit den Verhältnissen bei Äthylen war die hohe Austauschaktivität bis zur vollständigen Deuterierung im Zustand α' bei hoher Aktivierungstemperatur.

Eine Rekonstruktion der Thermodesorptionsspektren aller 7 Spezies ($d_0 - d_6$) war nicht möglich, da nur max. 4 massenspezifische TPD-Kurven gleichzeitig registriert werden konnten.

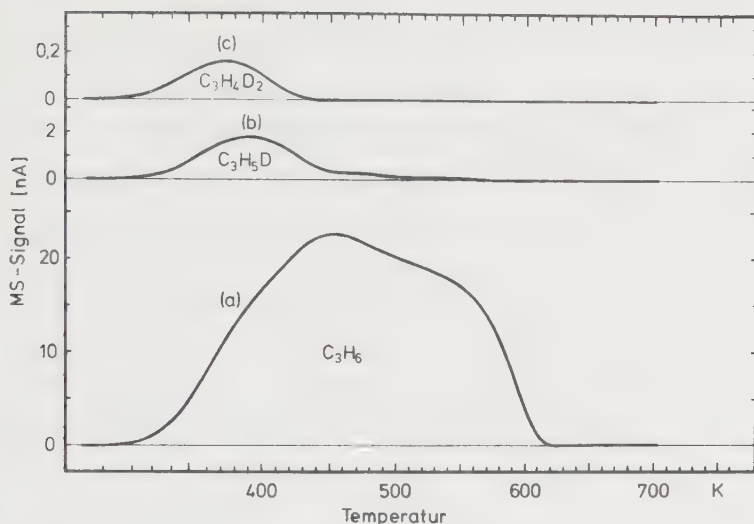


Abb. 65: TD-Spektren von Propylen nach Wasserstoffaustausch, Oxid aktiviert bei 760 K, (a) ohne Austausch, (b) einfach deuteriert, (c) zweifach deuteriert.

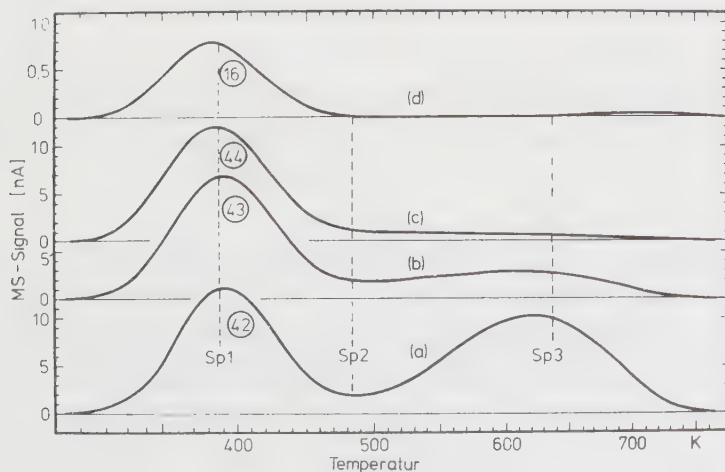


Abb. 66: Massenspezifische TD-Spektren von Propylenbruchstücken nach Wasserstoffaustausch, Oxid aktiviert bei 940 K, (a) Masse 42, (b) Masse 43, (c) Masse 44, (d) Masse 16.

Abb. 66 zeigt solche Kurven für die Massen der Molekülonen von $d_0 \dots d_2$ -Propylen, in denen jedoch auch noch Bruchstücke von $d_3 \dots d_6$ -Anteilen enthalten sein können. Dies gilt für Temperaturen unterhalb 600 K, so daß dort die Kurven der Massen 42-44 nicht mit den Thermodesorptionsspektren für $d_0 \dots d_2$ -Propylen gleich gesetzt werden können.

Der entsprechende Peak für Masse 16 zeigt als komplementäres Ergebnis zum Austauschversuch bei $T_a = 760$ K an, daß der D-Einbau in allylischer Position massenspektroskopisch nachweisbar ist.

In der Erniedrigung der Temperaturen der Peakmaxima bei zunehmender Deuterierung zeigt sich wiederum der gleiche Trend wie bei $T_a = 760$ K. Schwache Bindung begünstigt den Austausch.

Eine rechnerische Deuterierungsanalyse wurde unter vereinfachenden Annahmen nach der Näherungsmethode aus Kap. 3.2.5.5. an Hand von Massenspektren bei drei verschiedenen Temperaturen (mit Sp 1 ... Sp 3 in Abb. 66 markiert) durchgeführt, die für die drei Adsorptionszustände charakteristisch waren.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 wiedergegeben.

Die Vereinfachungen der Näherungsmethode bedingen etwas zu kleine Werte der niedrigen Deuterierungsstufen, wenn zugleich hohe Deuterierungsstufen mit hohem Austauschgrad vorkommen (vgl. Kap. 3.2.5.5.). Daher kann Tab. 8 für Zustand β' und vor allem für α' nur qualitative Informationen liefern.

Tab. 8

Deuteriumanalyse bei Propylen ($T_a = 940 \text{ K}$)

Spektrum	Nr.	1	2	3
Temperatur	K	390	480	640
Adsorptionszustand		α'	β'	γ'
C_3H_6	%	0	8	63
C_3H_5D	%	19	47	27
$C_3H_4D_2$	%	25	26	8
$C_3H_3D_3$	%	29	12	2
$C_3H_2D_4$	%	18	7	0
C_3HD_5	%	7	0	0
C_3D_6	%	2	0	0

Demnach findet im Adsorptionszustand β' ebenfalls Mehrfachaus-
tausch bis zur vierten Stufe statt, jedoch nicht mit gleich
hoher Aktivität wie bei α' .

In Zustand γ' dagegen ist die Austauschaktivität bedeutend ge-
ringer, so daß unter den gewählten Versuchsbedingungen nur in
begrenztem Maße und hauptsächlich Einfachdeuterierung eintritt,
obwohl auch Zweifach- und Dreifachdeuterierung in Spuren zu
beobachten ist.

5.3.3. Diskussion

Bei beiden Dehydroxylierungsgraden der Oberfläche werden je drei Adsorptionszustände gefunden, zu denen je ein weiterer bei hoher CO_2 -Vorbelegung zu beobachten ist.

Diese beiden Sätze entsprechen sich jedoch nicht vollständig in ihrem Vergiftungs- und Austauschverhalten.

Dennoch sollen die einzelnen Zustände nachfolgend paarweise miteinander und mit den entsprechenden Zuständen des niederen Homologen Äthylen verglichen werden. Äthylen und Propylen können gleiche Adsorptionsstrukturen bilden, soweit die zwischen beiden unterschiedliche Gruppe, Wasserstoff oder Methylgruppe, nicht an Adsorptionswechselwirkungen direkt beteiligt ist.

Das allen gemeinsame Vergiftungsverhalten gegenüber Pyridinvorbelegung bestätigt wiederum die Beteiligung Lewis-saurer Zentrenbestandteile, d.h. koordinativ ungesättigter Al-Kationen.

Zustände α, α' :

Wie bei Äthylen sind bei $T_a = 760$ K geringe Besetzungsdichte bei niedrigem Adsorptionsdruck, die bei Vorbelegung mit Carbonaten der Gruppe B (Bicarbonaten) erhöht wird, und gleiches Austauschverhalten für α zu erkennen. Ebenso ist übereinstimmend für beide Olefine bei $T_a = 900 - 940$ K für α' hohe Besetzungs- bzw. Zentren-dichte und analoges Vergiftungs- und Austauschverhalten festzustellen.

Daher ist die Annahme berechtigt, daß von beiden Olefinen gleiche Zentren A bzw. A' beansprucht und möglicherweise analoge Strukturen gebildet werden.

Zustand β :

Wie für Äthylen wird in Zustand β , also bei $T_a = 760$ K, sehr hohe Population erreicht. Analoges Vergiftungsverhalten (Carbonate B) zeigt gleiches Zentrum B für beide Olefine an.

Während bei Äthylen bevorzugt Einfachdeuterierung beobachtet wird, ist die Austauschgeschwindigkeit bei Propylen selbst in der ersten Deuterierungsstufe zumindest unter vergleichbaren Versuchsbedingungen stark herabgesetzt. Dennoch spricht nichts dagegen, für beide Olefine gleiche Adsorptionsstrukturen wie in den α -Zuständen anzunehmen.

Zustand β' :

Ähnliche Verhältnisse liegen jedoch wieder für beide Olefine bei den vergleichbaren Zuständen β' vor, deren intensitätsschwache Banden jedoch wegen Überlappung mit den dominierenden Peaks von α' und γ' bei Propylen nur schwer und bei Äthylen überhaupt nicht an reiner oder schwach vergifteter Oberfläche zu erkennen sind.

Gemeinsamkeiten werden in der Erhöhung der Population durch Vorbelegung mit Carbonaten der Gruppe A' deutlich. Daran ist bei Äthylen die Existenz eines Zustandes β' (470 K) erkennbar.

Aber auch das Austauschverhalten im umgebenden Temperaturbereich (für Äthylen nur indirekt aus Abb. 60 und Tab. 7 mit Zwischenwerten zwischen Spektrum 1 und 2 ersichtlich) mit etwa ähnlicher Abnahme bis zur vollständigen Deuterierung eröffnet die Möglichkeit gemeinsamer Betrachtungen.

Es soll daher ein eigenes, gemeinsames Zentrum B' und eine ähnliche Struktur für beide Olefine im Zustand β' angenommen werden.

Zustände γ, γ' :

Zustand γ ($T_a = 760$ K) wird nicht bei Äthylen, sondern nur bei Propylen gebildet, so daß für γ eine Adsorptionsstruktur denkbar ist, die eine Wechselwirkung über die Methylgruppe einschließt. Austausch wird nicht beobachtet, so daß auch deswegen eine von den Zuständen α und β verschiedene Struktur wahrscheinlich ist.

Die Dichte der Zentren C ($T_a = 760$ K) ist noch relativ gering, ihr Vergiftungsverhalten (Carbonate Gruppe C) ähnelt jedoch stark demjenigen der Zentren C' ($T_a = 900 - 940$ K), welche den Zuständen γ' beider Olefine zugeordnet werden und deren Energiespektrum zu höheren Werten erweitert ist. Es wäre daher ein einheitlicher Zentrentyp für C und C' denkbar, der auch von Carbonaten der Gruppe C beansprucht wird.

Mäßige Austauschaktivität, die sich zudem nur bis zu zwei Stufen unterhalb der vollständigen Deuterierung erstreckt, ist bei den Olefinen gemeinsam, so daß γ' vermutlich in beiden Fällen ähnlichen Strukturen entspricht.

6. INTERPRETATION DER ERGEBNISSE

Durch gemeinsamen Vergleich aller Resultate über C_6H_5N , CO_2 , C_2H_4 und C_3H_6 soll nachfolgend der Versuch einer Charakterisierung der chemischen Natur der Zentren für Olefinadsorption und gegebenenfalls der zugehörigen Adsorptionsstrukturen unternommen werden.

Wie in der Einleitung bereits erläutert, wurden dazu saure und basische Zentrenbestandteile getrennt durch Präadsorption von Pyridin oder CO_2 als Sondenmoleküle untersucht.

Die völlige Blockierung der Olefinzentren durch die recht unspezifisch wirkende Lewis-Base Pyridin ergab den erwarteten Befund, daß koordinativ ungesättigte Al-Kationen, die nach ausreichender Dehydroxylierung der Oberfläche durch Schaffung von Sauerstofffehlstellen exponiert werden, den Lewis-sauren Zentrenbestandteil bilden.

Eine weitere Differenzierung, z.B. nach der Koordinationszahl der Al-Kationen verschiedener Olefinzentren, erscheint nach diesem Ergebnis nicht möglich.

Die Charakterisierung der basischen Zentrenbestandteile verschiedener chemisorbierter Olefinstrukturen durch Präadsorption von CO_2 war dagegen in differenzierter Weise möglich.

Dazu sollen zunächst die von CO_2 beanspruchten Zentren näher charakterisiert werden.

6.1. Natur der Zentren für CO_2 -Adsorption

Es soll zuerst ein kurzer Rückblick auf die Diskussion in Kap. 5.1.6. und 5.1.3.2.2. gegeben werden.

Für die Adsorptive $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ und CO_2 konnten unter Rückgriff auf zahlreiche IR-spektroskopische Ergebnisse (15,50--18,80) aus eigenen IR-Spektren die Existenzbereiche bekannter Adsorptionsstrukturen bei den verschiedenen Aktivierungs- und Desorptionstemperaturen festgelegt werden.

Aus dem in den IR-Spektren beobachteten, mehr oder weniger gleichmäßigen Abbau der IR-Banden aller CO_2 -Spezies konnte die Strukturlosigkeit der Thermodesorptionsspektren erklärt werden als Zeichen für die breitbandige Überlappung mehrerer nicht auflösbarer TPD-Peaks.

Die Bestimmung einer Aktivierungsenergie der Desorption als ein in unbekannter Weise gemittelter Wert scheint daher nicht sinnvoll und nicht repräsentativ für bestimmte Adsorptionsstrukturen. Für das ungewöhnliche Absinken dieses Mittelwertes bei niedriger Bedeckung konnten nur Vermutungen angestellt werden (Messung der Energie eines vorgelagerten Adsorptionszustandes oder Bildung einer mobilen Adsorptionsphase, z.B. durch freie Carbonat-Ionen bei höheren Temperaturen).

Dennoch ließen sich aus den IR-spektroskopischen Ergebnissen für verschiedene Spezies Unterschiede in der thermischen Stabilität feststellen, so daß genauere Vorstellungen darüber entwickelt werden konnten, innerhalb welcher Bereiche der Thermodesorptionsspektren gewisse CO_2 -Spezies bevorzugt desorbierten.

Durch Präadsorption von Pyridin ließ sich die Existenz gemeinsam von beiden Giften beanspruchter Adsorptionszentren nachweisen. Es konnte jedoch in besonderen Fällen auch eine Erhöhung der Adsorptionskapazität für eine bestimmte CO_2 -Spezies bei Vorbelegung mit Pyridin beobachtet werden, die schon von anderen Autoren gefunden worden war (82).

In Tab. 9 sind zur Vereinfachung der Diskussion die Ergebnisse der IR-Untersuchungen entsprechend den in Kap. 5.1.6. getroffenen Unterscheidungen zusammengestellt, und zwar nach Gruppen geordnet für die bei der Olefinadsorption gewählten Vergiftungsbedingungen.

In Spalte 8 ist für jede IR-spektroskopisch unterschiedene CO_2 -Spezies rein schematisch eine Bezeichnung für das zur jeweiligen Adsorptionsstruktur gehörige Zentrum eingeführt worden.

Nach dem verschiedenen, IR-spektroskopisch gefundenen Vergiftungsverhalten auf die vorwiegende Vorbelegung entweder durch den inneren Pyridinkomplex oder durch den α -Pyridonkomplex (Spalte 6 und 7) läßt sich folgende Unterscheidung der chemischen Natur der Zentrenarten vornehmen:

Die Zentren B_1 und B_2 werden zugleich besonders stark durch Pyridon beansprucht und gehören damit zur Klasse der X-Zentren (37).

Die außer Bicarbonat zur Gruppe der Carbonate B gehörige, nicht einer eigenen Struktur zugeordnete CO_2 -Spezies hat demnach nicht nur ähnliche thermische Stabilität, sondern ist auch an einem ähnlich gearteten Zentrum adsorbiert, so daß im

Tab. 9. Zentren für CO₂-Adsorption

1	2	3	4	5	6	7	8
Carbonate	thermisch stabil bei T_v [K]	Oxid akti- viert bei T_a [K]	CO ₂ -Spezies (charakteri- stischer Be- standteil)	IR- Banden cm ⁻¹	Beeinflussung ¹⁾ durch inneren Ly-Kompl.	Pyridin- Komplex	Zentrum
A'	370	920	"organic bridging" Carbonat	1850 1825 1190	-	(+) ²⁾	A' ₁
			zweizähniges Carbonat	1657 1265	-	(O)	A' ₂
B	370	770	Bicarbonat	3610 1640 1480 1233	(-)	-	B ₁
			?	1710	(-)	-	B ₂
C	470	770	einzähniges Carbonat	1530 1370	(-)	-	C ₁
			Carbonat-Ion	1450	(-)	-	C ₂
C'	470	920	Lineare CO ₂ - Struktur	1775	-	(O)	C'

¹⁾Einfluß der Pyridinvorbelegung: (O)=geringe Beeinflussung,
- =starke Vergiftung, + =Promotoreffekt

²⁾Promotoreffekt bei T_a=770 K

folgenden zwischen den beiden Spezies der Gruppe B nicht gesondert unterschieden zu werden braucht.

Die Zentren der Gruppe B, die vorwiegend an der bei $T_a = 760$ K aktivierten hydroxylgruppenreicheren Oberfläche in größerer Zahl vorhanden sind, enthalten also die für X-Zentren charakteristische Hydroxylgruppe eines tetraedrisch koordinierten Al^{3+} .

Die Zentren A_1' und A_2' , die in größerer Zahl erst bei hoher Aktivierungstemperatur gebildet werden, enthalten spezielle Sauerstoffionen, mit denen die Bildung der Brückenstrukturen der zugehörigen Carbonate ermöglicht wird. Zwischen diesen beiden Zentren läßt sich folgende Unterscheidung treffen:

Zentrum A_1' (für "organic bridging" Carbonat) befindet sich vermutlich in Reichweite induktiver Effekte bestimmter Zentren der X-Klasse (Promotoreffekt durch Pyridon bei $T_a = 770$ K). Dies kann z.B. so gedeutet werden, daß die Bildung der Struktur "organic bridging" - Carbonat unter Einbeziehung eines solchen, zur Oberfläche gehörenden Sauerstoffions erfolgt, welches sich in der Koordinationssphäre eines Al-Kations befindet, das bei Formierung des Pyridonkomplexes als Lewis-saurer Zentrenbestandteil Ladung aus dem Pyridonkomplex abzieht und diese zum Teil in das zum Zentrum A_1' gehörige Sauerstoffion überträgt (82).

Eine unmittelbare Nachbarschaft zwischen Zentrum A_1' und dem von Pyridon beanspruchten X-Zentrum ist daher denkbar.

Zentrum A_2' (für zweizählig gebundenes Carbonat) wurde durch Pyridonpräadsorption nur gering beansprucht. Es ist daher fraglich, ob überhaupt irgendeine Korrelation zu X-Zentren besteht.

Zentren C_1 , C_2 und C' müssen geeignete Sauerstoffionen zur Bildung der thermisch sehr stabilen Carbonatstrukturen besitzen.

Während die der hydroxylgruppenreicheren Oberfläche zugeordneten Zentren C durch Pyridon merklich beansprucht wurden, zeichnete sich die Zentrenart C' besonders durch ihre Indifferenz gegenüber Vorbelegung mit dem Pyridonkomplex aus.

Zentrenart C' gehört daher sicherlich nicht zur Klasse der X-Zentren und liegt auch nicht in deren Nachbarschaft.

Die Ergebnisse der Vergiftungsversuche ließen keine quantitativen Beziehungen zwischen den Zentrenichten der verschiedenen Adsorptive erkennen. Für Pyridin ebenso wie für CO_2 konnten ohnehin nur Gesamtmengen aller adsorbierten Spezies aus den strukturlosen TD-Spektren ermittelt werden. Eine Berechnung der Bedeckungsanteile der verschiedenen Spezies aus IR-Bandenflächen erschien vor allem bei CO_2 nicht sinnvoll, weil die Bandenintensitäten bei den für die Thermodesorption erforderlichen niedrigen Bedeckungsgraden für manche Strukturen fast im Untergrund verschwanden (besonders bei $T_p = 470$ K), obwohl in den TD-Spektren der Olefine noch beträchtliche Blockierungseffekte zu erkennen waren.

Analoge Überlegungen über quantitative Zusammenhänge gelten auch für den Vergleich der Zentrenzahlen von CO_2 - und Olefinchemisorption.

CO_2 ist für Olefinchemisorption nicht als selektives Gift anzusehen, wie folgendes Beispiel für Äthylen bei $T_a = 760$ K zeigen soll, wo sich die TPD-Banden des Olefins verhältnis-

mäßig gut trennen lassen.

Es werden etwa $6 \cdot 10^{15}$ Moleküle/m² im Zustand β -C₂H₄ gehalten. Eine Reduzierung auf etwa $7 \cdot 10^{14}$ Olefinmoleküle/m² erfordert eine CO₂-Vorbelegung von insgesamt $6,5 \cdot 10^{16}$ Molekülen/m² (Bedeckungserhöhung an CO₂ zwischen T_p = 470 K und T_p = 370 K).

Im Zustand α -C₂H₄ sind rund $4 \cdot 10^{14}$ Moleküle/m² gebunden. Eine Erhöhung der Bedeckung im Zustand $\bar{\alpha}$ -C₂H₄ auf ca. $3 \cdot 10^{15}$ Moleküle/m² wird erst durch Präadsorption von CO₂ in gleicher Menge von ca. $6,5 \cdot 10^{16}$ Molekülen/m² erreicht.

Diese Diskrepanzen können aber auch andere Ursachen haben als die Tatsache, daß stets alle CO₂-Spezies gleichzeitig vorliegen, aber nur bestimmte von ihnen blockierend wirken.

Bei stationären katalytischen Prozessen kann die "lethale Dosis" nach Art einer Titration aus einer Reihe von Versuchen mit steigender Giftkonzentration auf die Aktivität Null extrapoliert werden (10), wobei die gemessenen Giftkonzentrationen Gleichgewichtswerten entsprechen.

Bei der Thermodesorption können die aus Bandenfläche ermittelten, nach einer bestimmten, aber letztlich willkürlich gewählten isothermen Desorptionsdauer erreichten Bedeckungsanteile nicht als Gleichgewichtswerte angesehen werden, wie bei CO₂ (Abb. 33) durch Messung der Desorptionskinetik gezeigt wurde.

Daß auch bei Olefinen nach Vorbelegungsprozessen keine Gleichgewichtswerte für Zentrenzahlen bzw. deren Veränderungen durch genau vorgegebene Mengen von präadsorbiertem CO₂ erreicht werden, zeigte das Beispiel der Besetzungsdichteerhöhung bei Pro-

pylen in Zustand α (vgl. Abb. 61,62 Kurven (a)) und im Zustand $\bar{\alpha}$ (Kurven (b), (c)) in Abhängigkeit vom Adsorptionsdruck. Für einen merklichen Effekt genügte bei hohem Druck bereits niedrige CO_2 -Konzentration ($T_p = 470 \text{ K}$), bei niedrigem Druck war jedoch höhere CO_2 -Vorbelegung erforderlich ($T_p = 370 \text{ K}$). Dieser Unterschied muß seine Ursache in kinetischen Effekten haben.

Es ist zwar durch CO_2 -Präadsorption keine quantitative Bestimmung der Zahl der Zentren für Olefinadsorption möglich. Dennoch können bei konstant gehaltenen Vorbelegungsbedingungen des Olefins (d.h. bei vergleichbaren kinetischen Verhältnissen) aus Veränderungen im TD-Spektrum qualitative Aussagen bei Modifizierung der Oberfläche durch erhöhte Dehydroxylierung oder wachsende Giftbedeckung getroffen werden.

6.2. Natur der Zentren für Olefinadsorption

Um zu möglichst verlässlichen Aussagen aus den Vergiftungsversuchen zu kommen, welche unter den zahlreichen CO_2 -Spezies, deren Konzentrationen in unterschiedlich starker Weise, aber gemeinsam mit wachsender Vorbelegungstemperatur abnahmen, nun tatsächlich die jeweiligen Olefinzentren besetzten, sollen verschiedene Kriterien berücksichtigt werden.

Informationen über die chemische Natur der Zentren für CO_2 und die in stark schematisierter Weise in Tab. 9 angegebenen Eigenschaften und bevorzugten Existenzbereiche der verschiedenen CO_2 -Spezies sollen dazu mit den Eigenschaften der Adsorptionszustände der Olefine in Beziehung gesetzt werden.

Zum Vergleich zwischen Gift und Olefinen sind die Ergebnisse der Vergiftungsversuche von Äthylen und Propylen ebenfalls in qualitativ stark vereinfachter Form in Tab. 10 angegeben.

Die Unterscheidung der Zentrenarten für die Olefine und ihre Bezeichnungen wurden bereits in Kap. 5.2.3. und 5.3.3. gegeben.

In diesen Abschnitten wurden auch bereits die Zuordnung und Ähnlichkeit gleichnamiger Adsorptionszustände der Olefine besprochen.

In Tab. 10 sind noch einmal die bereits bei der Diskussion der Ergebnisse über Propylen (Kap. 5.3.3.)erwähnten Analogien zwischen vergleichbaren Adsorptionszuständen beider Olefine klar erkennbar.

Zunächst hatte die Einteilung nach der Bandenlage im TD-Spek-

Tab.10: Ergebnisse bei Äthylen und Propylen

T _a	Olefine				CO ₂ -Vorbelegung			
	Peak- max.	Adsorp- tionszu- stände		Deuterie- runfsstufen	Zen- trum	Carbonate	Wirkung auf Olefine	Zentrum
	K	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
760	370-	α	α	d ₁	A	B	Promotor	B ₁ , B ₂
	390	ā	ā	(d ₂)				
900-	380-	α' ₁	α'	d _n	A'	A'	Inhibitor	A ₁ (A' ₂)
	410	α' ₂						
760	450-	β	β	d ₁	B	B	Inhibitor	B ₁ , B ₂
	470			(d ₂)				
900-	450	β'	β'	d _{n-2}	B'	A'	Promotor	A' ₁ (A' ₂)
	470	β̄'	β̄'					
760	550	/	γ	/	C	C	Inhibitor	C ₁ , C ₂
900-	580	γ'	γ'	d ₁	C'	C'	Inhibitor	C ₁ , C ₂
				(d ₂)				C'
760	580	/	δ̄		D	C	Promotor	C
940	610	/	δ'		D'	C	Promotor	C'

trum (Spalte 2) rein formal zu einer gleichlautenden Bezeichnung sich einander entsprechender Zustände beider Olefine geführt. Diese Bezeichnungen wurden jedoch bereits in Kap. 5.3.3. durch die Überprüfung von drei Kriterien bestätigt:

- a) Gleiches Vergiftungsverhalten,
- b) gleiches Austauschverhalten (mit einer Ausnahme) und
- c) gleiche Abhängigkeit der Besetzungsdichten von der Dichte der Hydroxylgruppen bzw. Sauerstoffdefektstellen der Oxidoberfläche (Aktivierungstemperatur, Spalte 1).

Damit konnten die in Tab. 10 gegebenen Korrelationen innerhalb der Zeilen aufgestellt werden.

Es können darüberhinaus aber auch Beziehungen zwischen verschiedenen Zeilen hergestellt werden. Schließlich können auch Wechselbeziehung zwischen ungleichnamigen Zentren aus Tab. 10 entnommen werden.

Diese Korrelationen sollen nachfolgend wiederum an den Wechselwirkungen der adsorbierten Spezies von Gift und Olefin und über den Zusammenhang zwischen Zentrenichten und Dehydroxylierungsgrad der Oberfläche überprüft werden.

Die Zentren A, A', B und B' der Olefine zeigen über Vergiftungseffekte eine Korrelation zu gleichnamigen CO₂-Zentren und eine wechselseitige Verwandtschaft über gegenseitige Promotoreffekte auf ihre zugehörigen Adsorptionszustände ähnlich zum System Pyridin/CO₂.

Die Zentren C, C' der Olefine sind davon klar unterschieden in Analogie zu den Ergebnissen für CO₂.

Die Zentren D, D' sind der Vollständigkeit halber für die $\bar{\delta}$ -Zustände zusätzlich in Tab. 10 aufgenommen worden. Obwohl deren Existenz nur bei Abwesenheit der zu γ bzw. γ' gehörigen Spezies beobachtet wird und die $\bar{\delta}$ -Zustände bei Anwesenheit der Carbonate B bzw. A' gebildet werden, macht die Gleichartigkeit dieser Zustände bei beiden Aktivierungstemperaturen die Beteiligung der Carbonatgruppe C an der Promotorwirkung wahrscheinlich.

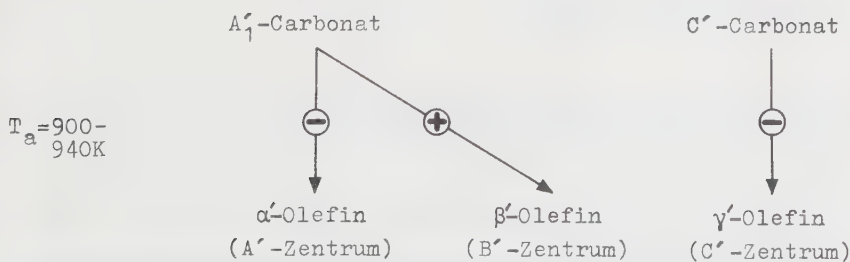
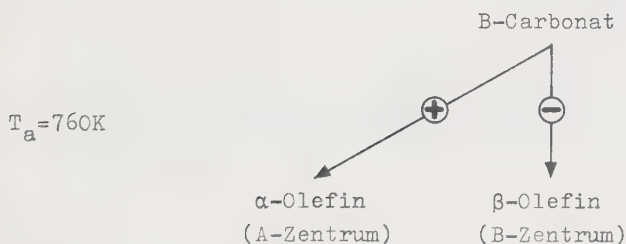
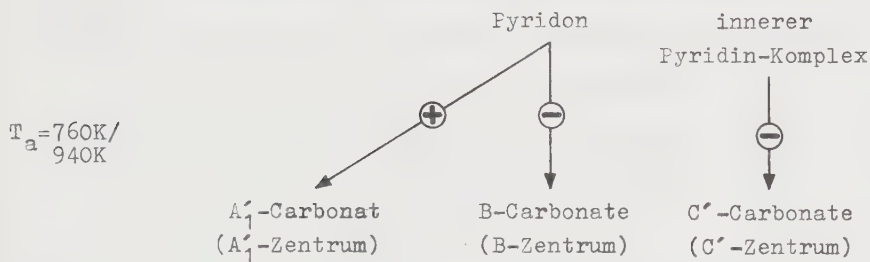
Im einzelnen soll auf die Natur der Zentren A, B und C näher eingegangen werden.

Es ist bereits im Abschnitt 5.2.3. aus der Vergiftbarkeit und dem Austauschverhalten des Adsorptionszustandes β -C₂H₄ durch Bicarbonat bzw. durch Carbonate der Gruppe B gefolgert worden, daß das Olefinzentrum B zur Klasse der X-Zentren gehören dürfte.

Ferner wurde für das Zentrum A₁' der Carbonat-Spezies "organic bridging" in Abschnitt 6.1. die Möglichkeit diskutiert, daß A₁' sich in der Reichweite induktiver Effekte eines X-Zentrums für Pyridonadsorption befindet. Dieses X-Zentrum könnte ggf. zugleich ein Zentrum der Carbonate der Gruppe B und ein Olefinzentrum B sein.

In ähnlicher Weise kann auf Grund von Promotoreffekten durch CO₂ auf Olefinadsorptionszustände eine Nachbarschaft sowohl zwischen den Olefinzentren A und B als auch zwischen B' und A' vermutet werden.

Abb.67: Beziehungen zwischen den Zentrenarten



Zentren-Charakterisierung	Al^{3+}/O^{2-} in Nachbarschaft von speziellem X-Zentrum	Al^{3+}/OH^- spezielles X-Zentrum	Al^{3+}/O^{2-} unabhängig von X-Zentrum
gemeinsame Zentrenart	A	B	C

$\ominus$ = Vergiftungseffekt

$\oplus$ = Promotoreffekt

Abb. 67 zeigt schematisch in einer Zusammenstellung diese Verwandtschaften zwischen den genannten Zentrenarten für Pyridin-, CO_2 - und Olefinadsorption. Zusätzlich ist die davon unabhängige Zentrenart C' aufgenommen.

Folgende Zusammenhänge seien nach dem Schema der Abb. 67 zunächst als Hypothesen aufgestellt:

- 1.) Olefinzentren B, B' und CO_2 -Zentren B (B_1 oder B_2) sind eine gemeinsame Zentrenart, die zur Klasse der X-Zentren gehören.
- 2.) Olefinzentren A, A' und CO_2 -Zentrum A_1 sind eine gemeinsame Zentrenart, die sich in unmittelbarer Nähe von Zentrenart B befinden.
- 3.) Olefinzentrum C' und CO_2 -Zentrum C' gehören weder zur Klasse der X-Zentren noch befinden sie sich in der Nachbarschaft eines B-Zentrums.

Diese aus Wechselwirkungen zwischen Gift und Olefin aufgestellten Thesen finden ihre Bestätigung durch die Betrachtung der Zusammenhänge zwischen den Dichten der jeweiligen Zentrenart (unter Berücksichtigung ihrer chemischen Natur) und der Dichte der Hydroxylgruppen und Sauerstoffdefekte der Oxidoberfläche in Abhängigkeit von der Aktivierungstemperatur, wie Vergleiche der Besetzungsdichten der Adsorptionszustände zeigen:

Zentrenart A:

(TD-Bandenflächen der α -Zustände der Olefine, IR-Banden-Intensitäten von "organic bridging" Carbonat):

- 1.) Die Konzentration geeigneter O^{2-} -Ionen als Zentrenbestandteile zur Bildung der speziellen Carbonatstruktur ist bei $T_a = 760 - 770$ K noch sehr gering. CO_2 - und Olefinspezies sind bei niedrigen Temperaturen leicht isotherm desorbierbar bzw. erscheinen im TD-Spektrum bei niedriger Temperatur. Sie liegen nach den üblichen Vorbelegungsprozessen in sehr geringer Konzentration vor.
- 2.) Bei $T_a = 900 - 940$ K dagegen, d.h. wenn bei hohem Dehydroxylierungsgrad eine große Zahl von O^{2-} -Ionen an der Oxidoberfläche vorliegen, nehmen die Besetzungszahlen der α' -Olefinzustände bzw. die IR-Bandenintensitäten von "organic-bridging" Carbonat, d.h. die Dichte in der Zentrenart A, beträchtlich zu.

Zentrenart B:

(TD-Bandenflächen der β -Zustände der Olefine, IR-Banden-Intensitäten der Carbonate Gruppe B):

- 1.) Bei $T_a = 760 - 770$ K dominieren die β -Zustände der Olefine im TD-Spektrum.

Die für das spezielle X-Zentrum B charakteristischen Hydroxylgruppen tetraedrisch koordinierter Al-Kationen existieren noch in hoher Konzentration.

- 2.) Bei $T_a = 900 - 940$ K sind die β -Zustände der Olefine nur sehr gering besetzt.

Die Hydroxylgruppendichte ist gegenüber $T_a = 760$ K niedriger.

Die IR-Bandenintensitäten der Carbonate der Gruppe B (insbesondere Bicarbonat) zeigen zwar den gleichen Trend, jedoch nicht in dem gleichen Umfang wie Zentrenart B der Olefine.

Es ist wahrscheinlich, daß Zentrenart B der Olefine eine spezielle Untergruppe der Klasse der X-Zentren ist, wobei weitere Zentrenbestandteile, möglicherweise weitere Hydroxylgruppen, beteiligt sind, so daß die Konzentration dieser nicht näher bekannten, speziellen Konfiguration in hohem Maße mit wachsendem Dehydroxylierungsgrad abnimmt.

Diese Annahme ist verträglich mit der weiter oben angegebenen Abschätzung über die zugehörigen Bedeckungsgrade von Olefin, wonach die Zentrenrichte für $\beta\text{-C}_2\text{H}_4$ bis zu einer Größenordnung niedriger als die Gesamtzentrenrichte der Carbonate der Gruppe B ist.

Zentrenart C:

(FD-Bandenflächen der γ -Zustände der Olefine, IR-Bandenintensitäten der Gruppe C, C').

Die γ -Zustände der Olefine sind bei $T_a = 760$ K noch gar nicht (Äthylen) oder nur gering und dabei im niederenergetischen Bereich (Propylen) besetzt.

- 1.) Die für diese Zentrenart charakteristischen speziellen Sauerstoffdefekte zur Bildung der thermisch stabilen Carbonate und linearen CO_2 -Strukturen liegen bei dieser Aktivierungstemperatur nur in geringer Konzentration vor.

2.) Erheblicher Zuwachs der Population der γ' -Zustände besonders bei Äthylen, bei Propylen unter Erweiterung des Energiespektrums nach oben, entspricht dem Anwachsen der IR-Bandenintensitäten der genannten CO_2 -Spezies, vor allem derjenigen der linearen Strukturen, für welche besonders reaktive Sauerstoffionen erst bei hohem Dehydroxylierungsgrad der Oberfläche möglicherweise unter Beteiligung spezieller Oberflächendefekte (Sauerstoffdefekte) geschaffen werden.

Bei Übergang von $T_a = 900 \text{ K}$ auf 940 K nimmt bekanntlich die Dichte energetisch extrem ungünstiger Sauerstoffdefekte wegen beginnender Mobilität der Sauerstoffionen im Gitter ab (15).

Auf einen entsprechenden Zusammenhang mit den Hochtemperaturflanken in den TD-Spektren von CO_2 (Abb. 44,45) und C_2H_4 (Abb. 58) wurde bereits in Kap. 5.1.6. und Kap. 5.2.3. hingewiesen.

Die vorstehenden qualitativen Betrachtungen über die Zusammenhänge aus Spektren vergleichbarer Vorbelegungsprozesse, aber unterschiedlicher Aktivierungstemperaturen implizieren die naheliegende Annahme, daß gleichnamige Adsorptionszustände (z.B. α und α') an verschieden dehydroxylierter Oxidoberfläche miteinander identisch sind.

Aus den Vergiftungsversuchen für C_2H_4 war zu ersehen, daß die Banden der TD-Spektren aus einer Überlappung mehrerer Zustände entstanden sind (z.B. α' aus α'_1 und α'_2). Es ist daher anzunehmen, daß jeweils nur ein Teil der Bandenintensitäten verschiedener

Aktivierungstemperaturen entsprechend den Besetzungszahlen der darin enthaltenen korrespondierenden Adsorptionszustände (z. B. α' und α'_1) in einem quantitativen Zusammenhang steht. Dies gilt ebenso für eine Korrelation mit den Wichten geeigneter Hydroxylgruppen oder Sauerstoffionen bzw. exponierter Al-Kationen bei fortschreitendem Dehydroxylierungsgrad.

Entsprechend der Spezifizierung nach Abb. 67 konnten drei Zentrenarten A, B und C hinsichtlich ihrer relativen Lage zum Zentyp X mit seiner Hydroxylgruppe unterschieden werden.

Gemeinsames Kennzeichen von Zentren der X-Klasse sind als Lewis-saurer Bestandteil durch Sauerstoffdefekte exponierte Al-Kationen und als basischer Bestandteil eine benachbarte Hydroxylgruppe, die einziger zur Oberfläche gehörender Ligand eines tetraedrisch koordinierten Al-Kations ist, wie sie in der (111)-Fläche für Al_2O_3 zu finden sind.

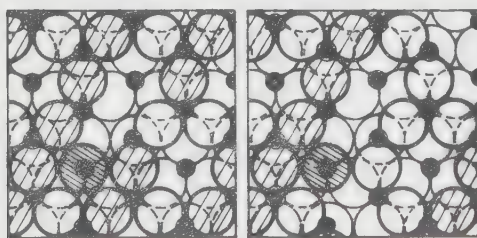
Nach MORTERRA et al. (43) und nach dem Oberflächenmodell von KNÖZINGER et al. (15) ergeben sich für Zentren dieser Klasse noch verschiedene Möglichkeiten der Anordnung von Hydroxylgruppen, Sauerstoffionen oder auch Sauerstofffehlstellen auf die weiteren, dieser speziellen Hydroxylgruppe benachbarten Anionengitterplätze. Dabei ist anzunehmen, daß entsprechend dem bei Aktivierungstemperaturen von mindestens 770 K erreichten Dehydroxylierungsgrad vorwiegend Sauerstoffionen dafür in Frage kommen.

Zwei Beispiele dafür sind in Abb. 68 gezeigt.

Innerhalb der Klasse der X-Zentren sind also weitere Unterscheidungen bezüglich der Ionenkonfiguration möglich. Konkrete Vorstellungen liegen darüber nicht vor. In jedem Fall muß jedoch der Dehydroxylierungsgrad die entscheidende Rolle spielen, insbesondere dabei die Anzahl benachbarter Sauerstofffehlstellen, die zusammen die Größe des Sauerstoffdefektes ergeben, welcher Zahl und Ladung der teilweise oder vollständig exponierten, unterschiedlich koordinierten Al-Kationen bestimmt.

Hinweise darauf, daß die Zentrenart B der Carbonate B und die Zentrenart B der Olefine eine spezielle Untergruppe der Klasse der X-Zentren sein dürfte, zeigt ein größenordnungsmäßiger Vergleich der Zentrenichten.

Für X-Zentren wird übereinstimmend aus vielen Daten eine Dichte von ca. $2 \cdot 10^{17}/\text{m}^2$ bei $T_g \approx 770 \text{ K}$ angenommen (15).



a

b

Abb.68: X-Zentrum in der (111)-Ebene, (a) bei niedrigerem und (b) bei höherem Dehydroxylierungsgrad

- ⊘ Hydroxylgruppen, ⊙ Hydroxylgruppe des X-Zentrums,
- Sauerstoffionen, ● Aluminiumionen

Die Bedeckung mit Carbonaten der Gruppe B war bereits in Kap. 5.2.3. mit weniger als $\text{ca. } 6 \cdot 10^{16}/\text{m}^2$ abgeschätzt worden.

Für die Besetzungsdichte des zum Olefinzentrum B gehörigen Zustandes $\beta\text{-C}_2\text{H}_4$ war schließlich etwa $6 \cdot 10^{15}/\text{m}^2$ errechnet worden.

Die beiden letztgenannten Werte sind, wie in Kap. 5.2.3. erörtert wurde, keine von Versuchsbedingungen unabhängigen Größen und sind eher als untere Grenzen zu betrachten. Sie stehen aber in Übereinstimmung mit der obigen Annahme einer Beteiligung weiterer Zentrenbestandteile.

Schließlich läßt sich auch die starke, überproportionale Besetzungsdichteabnahme in den β -Zuständen der Olefine bei Erhöhung des Dehydroxylierungsgrades durch die Eliminierung weiterer, zu dieser Zentrenart erforderlichen Anionen, vorzugsweise Hydroxylgruppen, erklären.

Eine zusätzliche, über die oben herausgestellten Gesichtspunkte hinausgehende Charakterisierung der B-Zentren erscheint aber mit dem vorliegenden Material nicht möglich.

Dies gilt ebenso für die den B-Zentren benachbarten A-Zentren und erst recht für die davon gänzlich unabhängigen C-Zentren.

6.3. Adsorptionsstrukturen der Olefine

Zur Untersuchung der Adsorptionsstrukturen bei den sehr geringen Bedeckungsgraden vor der Thermodesorption konnten IR-Spektren aus Intensitätsgründen nicht herangezogen werden.

Gesicherte Aussagen über Adsorptionsstrukturen als Zwischenstufen einer katalytischen Reaktion mit Hilfe der Analyse der Reaktionsprodukte ist nur bei entsprechend weitgehender Aufklärung des Reaktionsmechanismus möglich. Dazu werden in der Regel kinetische Messungen benutzt.

Derartig eingehende Untersuchungen waren nicht Ziel dieser Arbeit. Die unter willkürlich festgelegten Versuchsbedingungen durchgeführten Austauschversuche erbrachten insofern keine Ergebnisse über Reaktionsgleichgewichte, sondern ihre Resultate über Austauschgrade einzelner Deuterierungsstufen können nur als kinetische Momentanwerte angesehen werden, die aber zu qualitativen Vergleichen zwischen beiden Olefinen oder zwischen verschiedenen dehydroxylierten Oberflächen herangezogen werden können.

Zur Strukturaufklärung sind also zusätzliche Annahmen über die Reaktionsmechanismen notwendig.

Nach KNÜTZINGER und RATNASAMY (15) existieren für stationäre Deuteriumaustauschprozesse an aliphatischen und aromatischen Olefinen über Al_2O_3 -Katalysatoren konkrete Vorstellungen über mögliche Reaktionsmechanismen und die dabei beteiligten Zentren bei Raumtemperatur.

Danach ist das Olefin dissoziativ durch heterolytische Abspaltung eines Protons unter Bildung einer Carbanion-Spezies adsorbiert. Die heterolytische Spaltung erfolgt durch Polarisierung im starken elektrostatischen Feld des X-Zentrums.

Aus der Gasphase wird molekularer Wasserstoff bei Raumtemperatur ebenfalls unter heterolytischer Spaltung dissoziativ im starken Feld eines Säure-Base-Paarzentrums adsorbiert (15,46).

Vergleiche über Zentrenrichtungen und vor allem die Blockierung der Wasserstoffadsorption durch Olefine (C_2H_4 und C_6H_6) lassen auf gleiche Zentrenart für beide Adsorptive schließen.

Ein Austausch des aus der Gasphase adsorbierten Wasserstoffs mit Protonen benachbarter Hydroxylgruppen ist jedoch bei Raumtemperatur weitgehend auszuschließen (100,101). Daher nahmen KNÜTZINGER und RATNASAMY (15) an, daß bei den hier behandelten Deuteriumaustauschversuchen Olefin und Deuterium an gemeinsamen Zentren adsorbiert und aktiviert werden.

Bei kinetischen Messungen über den Austausch in Propylen/Deuterium-Gasgemischen an Al_2O_3 fanden SAKURAI et al. (11), daß die Austauschgeschwindigkeit in der α -Position in Bezug auf die Konzentration des molekularen Deuteriums von der Ordnung 0,5 und in Bezug auf die Konzentration des Propylen in der Gasphase von nullter Ordnung war.

Sie fanden mit den vorliegenden Resultaten insoweit übereinstimmende Ergebnisse, als die Austauschgeschwindigkeit in α -Stellung bei weitem am größten ist. Bei längeren Reaktionszeiten wird jedoch von diesen Autoren auch Mehrfachhaustausch

in allen terminalen α - und γ -Positionen beobachtet, die als Folge einer Doppelbindungsisomerisierung erklärt werden kann, während in β -Stellung nahezu kein Austausch beobachtet wird.

Bevorzugter Austausch in α -Stellung wird generell an 1-Olefinen gefunden (5,11,12,14), so daß die dissoziative Adsorption dieser Olefine in einer Alkenyl-Struktur allgemein postuliert wird.

Die Übertragbarkeit von Modellvorstellungen über Austauschmechanismen, wie sie für stationäre Versuche mit Olefin/Deuterium-Gasgemischen entwickelt wurden, auf Austauschprozesse an chemisorbierten Olefinspezies, die in TD-Spektren identifiziert werden, war jedoch nicht ohne weiteres gesichert, wie ROSYNEK und HIGHTOWER (10) bei Buten an erheblichen Unterschieden in den Austauschaktivitäten für beide Fälle zeigen konnten.

Es ist daher eine von bekannten Ergebnissen weitgehend unabhängige Betrachtung der eigenen Resultate erforderlich.

Die Ergebnisse der Austauschgrade in den einzelnen Deuterierungsstufen stimmten zwischen gleichlautenden Adsorptionszuständen beider Olefine mit einer Ausnahme (β -C₃H₆) weitgehend überein. Sie wurden unter Angabe der höchsten Deuterierungsstufe gemeinsam für beide Olefine in Spalte 5 der Tab. 10 zusammengefaßt.

Auffällig ist der große Unterschied in der Austauschaktivität in hohen Deuterierungsstufen zwischen beiden Aktivierungstemperaturen.

Während die Ergebnisse bei $T_a = 760$ K recht übersichtlich

sind und in Übereinstimmung mit den bereits erörterten stationären Experimenten stehen, erfordert die Interpretation der Resultate bei $T_a \geq 900$ K zusätzliche Annahmen.

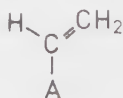
Die Diskussion soll daher für beide Dehydroxylierungsgrade getrennt durchgeführt werden.

$$\underline{T_a = 760 \text{ K}}$$

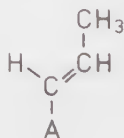
Durch Vergleich beider Olefine können bei dieser Aktivierungstemperatur bestimmte Strukturen wahrscheinlich gemacht werden.

Strukturen der α -Zustände:

Vorzugsweise Einfachdeuterierung mit gleichem Austauschgrad bei beiden Olefinen und der bei Propylen massenspektroskopisch nachgewiesene D-Einbau in α -Position führen zu gleichen Strukturvorschlägen, wie sie bei stationären Versuchen postuliert wurden, wenn angenommen wird, daß nach dissoziativer Adsorption Deuterium vor Desorption an der Position des abgetrennten Protons substituiert wird. Für Äthylen wird daher eine Vinyl-Spezies und für Propylen die analoge 1-Propenyl-Spezies am Zentrum A postuliert:



Vinyl



1-Propenyl

Zweifachdeuterierung kann durch Readsorption an gleicher Zentrenart gedeutet werden.

Dafür spricht bei Äthylen (vgl. Abb. 59, S. 247), daß das Verhältnis $d_2 : d_1$ des postulierten zweiten Austauschprozesses von gleicher Größenordnung ist wie $d_1 : d_0$. In einfachster Näherung sollte entsprechend der Wahrscheinlichkeit, eines der restlichen drei Protonen auszutauschen, $d_2 : d_1 < \frac{3}{4} d_1 : d_0$ sein, da die Readsorptionswahrscheinlichkeit kleiner als 1 ist. Ein Isotopeneffekt im dissoziativen Adsorptionsschritt würde sich geringfügig zugunsten der Zweifachdeuterierung auswirken.

Bei Propylen läßt sich diese Relation wegen starker Überlappung der Banden der α - d_0 -Spezies mit der β -Spezies nicht mit gleicher Genauigkeit überprüfen.

Strukturen der β -Zustände:

Äthylen:

Etwa gleiches Austauschergebnis mit bevorzugter Einfachdeuterierung wie in Zustand α lassen bei Äthylen die gleiche Struktur für die α - und β -Spezies erwarten, d.h. wiederum die Vinylstruktur.

Die weitgehende Gleichheit der Austauschaktivitäten in beiden Zuständen könnte sogar zu der Vermutung Anlaß geben, daß ein ähnlicher Austauschmechanismus in beiden Fällen vorliegt - dieses um so mehr, als nach den Vergiftungsversuchen schon eine unmittelbare Nachbarschaft von Zentrum A und B untereinander und zur Hydroxylgruppe des X-Zentrums angenommen wurde.

Die Spezies $\beta\text{-C}_2\text{H}_4$ tauscht an einem (speziellen) X-Zentrum aus. In diesem Falle ergibt sich bisher die größte Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei stationären Versuchen.

Die schon für die α -Spezies entwickelte Vorstellung, daß Zweifachaustausch durch Zweitadsorption erfolgt, ist auch durch die Relation der Austauschverhältnisse im Zustand β nahegelegt. Selbst bei Berücksichtigung eines sehr großen Isotopeneffektes ergibt sich, daß die Readsorptionswahrscheinlichkeit mindestens 0,5 betragen muß (vgl. Abb. 59).

Propylen:

Da der Austausch bei der β -Propylenspezies nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, ist eine Strukturbestimmung nach den bisherigen Schlußweisen nicht ohne weiteres möglich. Postuliert man aber in Analogie zu Äthylen eine entsprechende Struktur, so könnte zur Erklärung einer starken Abnahme des Austausches angenommen werden, daß wegen einer starken Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit Propylen nur unter den vorliegenden Bedingungen noch kaum austauscht. Mögliche Ursachen dafür wären z.B. sterische Hinderung oder Erhöhung der Bindungsenergie der Carbanion-Spezies infolge Elektronenanreicherung aus der Methylgruppe und daraus resultierender Verringerung der Rekombinationsrate mit Deuterium.

Struktur des γ -Zustandes:

Da für diesen nur von Propylen gebildeten Zustand kein Austausch beobachtet wurde, ist eine konkrete Aussage über die zugehörige Struktur nicht möglich.

$$\underline{T_a = 940 \text{ K}}$$

Der hochgradige Austausch in vielen Deuterierungsstufen der Olefine unter gleichen Versuchsbedingungen wie bei $T_a = 760 \text{ K}$ an der stärker dehydroxylierten Oberfläche steht zunächst in scheinbarem Gegensatz zu den leicht überschaubaren Ergebnissen bei $T_a = 760 \text{ K}$.

Dies könnte zu der Vermutung führen, daß bei hoher Aktivierungstemperatur andere Adsorptionsstrukturen gebildet werden, bei denen alle terminalen Wasserstoffliganden gleichwertig sind. Bei Äthylen wäre dies ein π -Komplex bzw. eine durch assoziative Zweizentrenadsorption entstandene symmetrische Struktur und bei Propylen eine π -allyl-Spezies.

Für die hier behandelten chemisorbierten Äthylenspezies ist jedoch ein π -Komplex wegen seiner geringen Bindungsenergie wenig wahrscheinlich. Die schon anderweitig gefundene assoziativ adsorbierte symmetrische Struktur nimmt nicht am Wasserstoffaustausch teil (98).

Bleibt man dagegen bei der für $T_a = 760 \text{ K}$ postulierten Vinyl-Struktur, so wäre die erhöhte Austauschgeschwindigkeit in allen Positionen dadurch zu erklären, daß an der stärker dehydroxylierten Oberfläche Deuterium in höherer Konzentration in einer für den Austausch geeigneten, aktivierten Form vorliegt. Mehrfachadsorption könnte dann zu höheren Austauschgraden in allen Deuterierungsstufen unter gleichen Versuchsbedingungen führen.

Die Annahme, daß die Deuteriumkonzentration eine wesentliche

Rolle spielt, könnte gestützt werden durch Ergebnisse stationärer Experimente mit Propylen, wo bei hoher Aktivierungstemperatur ($T_a=870$ K) der Austausch eine Reaktion der Ordnung 0,5 bzgl. der D_2 -Konzentration, aber von nullter Ordnung in Bezug auf die Olefinkonzentration ist (11).

Die Isomerisierungsaktivität von Al_2O_3 nimmt mit steigender Aktivierungstemperatur erheblich zu (15). Wie bereits erwähnt, ist bei analogen stationären Austauschversuchen an Propylen nach längeren Reaktionszeiten auch Mehrfachdeuterierung selbst in allylischer Position gefunden worden, die durch Isomerisierung nach Austausch in vinyllischer Position erklärt wurde (11).

Sollten diese Vorstellung auch auf die thermisch desorbierbaren Spezies zutreffen, so könnte von gleichen Austauschprozessen und gleichen Strukturen für α - und α' -Zustände bzw. β - und β' -Zustände ausgegangen werden, wonach durch Readsorption an Isomerisierungszentren eine erst bei $T_a = 940$ K unter den gewählten kurzen Reaktionszeiten meßbare Isomerisierung im Fall von Propylen beobachtet wird.

Es ist aus zahlreichen Arbeiten (z.B. 10, 19, 20) durch Vergiftungsversuche mit CO_2 nämlich bekannt, daß die bei stationären Umsetzungen von Olefinen beteiligten Zentren für Wasserstoffaustausch und Isomerisierung bei hohem Dehydroxylierungsgrad der Al_2O_3 -Oberfläche voneinander unabhängig sind.

Wie aus Betrachtungen zur Zweifachdeuterierung bei Äthylen hervorging, ist die Readsorptionswahrscheinlichkeit in den Zuständen α und β verhältnismäßig groß (im β -Zustand mindestens 0,5).

Diese Überlegungen beziehen sich zwar nur auf Austauschzentren, zeigen aber, daß bei dem in der Gasphase herrschenden, sehr niedrigen Olefinpartialdruck während der Austauschversuche grundsätzlich auch eine Readsorption an Isomerisierungszentren mit ausreichender Wahrscheinlichkeit möglich wäre.

Eine π -allyl-Struktur könnte dabei an Isomerisierungszentren ein geeigneter Zwischenzustand für Propylen sein.

Insgesamt bleibt jedoch festzustellen, daß das vorhandene Material bei der hohen Aktivierungstemperatur keine eindeutigen Schlüsse auf die tatsächlich vorliegenden Adsorptionsstrukturen der Olefine zuläßt.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Durch kombinierte Anwendung der experimentellen Methoden der Thermodesorptionsspektroskopie, Massenspektroskopie und Infrarotspektroskopie konnten Erkenntnisse über die chemische Natur der Zentren von $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ für die Chemisorption von Kohlendioxid und der niederen Olefine Äthylen und Propylen im Rahmen des Oberflächenmodells von KNÖZINGER et. al (15) gewonnen werden. Teilweise konnten auch die Adsorptionsstrukturen der Olefine aufgeklärt werden.

Zur chemischen Charakterisierung einzelner Bestandteile der Adsorptionszentren wurden die Präadsorption eines basischen und eines sauren Adsorptivs und die Variation des Dehydroxylierungsgrades der Oxidoberfläche eingesetzt.

Zur Aufklärung der Adsorptionsstrukturen der Olefine wurde an den adsorbierten Spezies Wasserstoffisotopenaustausch mit Deuterium durchgeführt.

Die bevorzugten Existenzbereiche bestimmter CO_2 -Spezies in Abhängigkeit vom Dehydroxylierungsgrad der Oxidoberfläche (d.h. von der Aktivierungstemperatur T_a) und von der Vorbelegungstemperatur (T_p) wurden mit Hilfe IR-spektroskopischer Untersuchungen ermittelt.

Nach diesen Ergebnissen wurden die Bedingungen für die Präadsorption von CO_2 vor der Olefinadsorption festgelegt.

Obwohl stets alle gefundenen CO_2 -Spezies gleichzeitig bei Anwesenheit der Gasphase auftraten und nur mehr oder weniger stark

durch isotherme bzw. thermische Desorption abgebaut wurden, ließen sich je nach gewählten Präadsorptionsbedingungen folgende Charakterisierungen der Hauptbestandteile thermisch desorbierbarer CO_2 -Bedeckungen geben:

Bei hoher CO_2 -Bedeckung ($T_p = 370 \text{ K}$) lagen hauptsächlich Bicarbonat und Brückenstrukturen bildende Carbonate ("organic bridging" Carbonat, zweizählig gebundenes Carbonat) vor, wobei letztere bei hoher Aktivierungstemperatur ($T_a = 900 - 940 \text{ K}$) und Bicarbonat bei der niedrigeren Aktivierungstemperatur ($T_a = 760 \text{ K}$) überwogen.

Bei niedriger CO_2 -Bedeckung ($T_p = 470 \text{ K}$) wurden hauptsächlich nur noch bestimmte, thermisch stabile Carbonatstrukturen (einzählig gebundenes Carbonat bzw. freies Carbonat-Ion) und bei der hohen Aktivierungstemperatur verstärkt lineare CO_2 -Strukturen gefunden.

Die basischen Zentrenbestandteile einiger CO_2 -Spezies konnten z.T. durch Präadsorption von Pyridin (überwiegend als "innerer Komplex" bzw. als Pyridon-Komplex) näher charakterisiert werden.

Bicarbonat wird bekanntlich an speziellen X-Zentren adsorbiert, hier Zentrenart B genannt. Der Struktur "organic-bridging" - Carbonat wurde ein Zentrum A_1' zugeordnet, das sich in unmittelbarer Nähe von Zentrum B befindet. Die thermisch stabilen Carbonate und besonders die linearen Strukturen sind Zentren einer Klasse C zuzuordnen, die von X-Zentren unabhängig ist.

Entsprechende Korrelationen zwischen Ir-Bandenintensitäten und dem Gehalt der Oxidoberfläche an Hydroxylgruppen und Sauer-

stoffdefekten in Abhängigkeit von der Aktivierungstemperatur stützten diese Zuordnungen im Zusammenhang mit Vergiftungs- bzw. Promotoreffekten von Pyridin auf die CO_2 -Adsorption.

Die TD-Spektren lieferten übereinstimmende Ergebnisse, soweit dies aus qualitativen Unterschieden je nach Versuchsbedingungen zu erkennen war. Die strukturlosen Banden der Spektren waren ein Zeichen für die energetische Heterogenität der Oberfläche und für das weite Überlappen der Existenzbereich der zahlreichen CO_2 -Spezies.

Bei den Olefinen wurden aus TD-Spektren insgesamt drei Adsorptionszustände identifiziert. IR-Spektren konnten aus Intensitätsgründen nicht aufgenommen werden.

In Analogie zu den bei CO_2 gefundenen drei Zentrenklassen A', B und C konnten den drei Adsorptionszuständen α , β und γ in gleicher Reihenfolge Zentrenarten A, B und C zugeordnet werden, die sich in derselben Weise wie die gleichnamigen Zentren für CO_2 hinsichtlich ihrer relativen Lage zu den X-Zentren charakterisieren ließen.

Dafür konnte eine große Zahl von Argumenten gefunden werden, die durch die in diesem Rahmen möglichen halbquantitativen Vergleiche bestätigt werden konnten.

Dazu wurden die Besetzungsdichten der korrespondierenden Zustände (beider Olefine oder eines Olefins bei verschiedenen Aktivierungstemperaturen oder von Gift und Olefin) an gleicher Oberfläche einschließlich der Austauschergebnisse oder im Zusammenhang mit der Veränderung der Dichte der Hydroxylgruppen

bzw. Sauerstoffdefekte oder bei Blockierungs- und Promotor-effekten miteinander verglichen.

Aus den Austauschergebnissen ließen sich bei $T_g = 760$ K für Äthylen Vinyl- bzw. für Propylen 1-Propenyl-Strukturen in den α - und β -Zuständen wahrscheinlich machen.

Die Ergebnisse entsprechen den bei stationären Versuchen mit 1-Olefin/ D_2 -Gasgemischen gefundenen Resultaten (11,12,14) einer dissoziativen Adsorption unter Bildung einer 1-Alkenyl-Struktur.

Bei stärker dehydroxylierter Oxidoberfläche ($T_g \geq 900$ K) konnten keine sicheren Aussagen über die Adsorptionsstrukturen der Olefine aus dem vorliegenden Material getroffen werden.

Der hochgradige Austausch in nahezu allen Wasserstoffligandenpositionen könnte durch Mehrfachadsorption und ggf. durch Isomerisierung (bei Propylen) in Übereinstimmung mit Ergebnissen stationärer Versuche (11) erklärt werden.

Wie die vorliegenden Resultate zeigen, läßt die Thermodesorptionsspektroskopie trotz ihres begrenzten Auflösungsvermögens die Separierung verschiedener Adsorptionszustände zu, selbst wenn diese wegen starker Bandenüberlappungen in einem einzigen Spektrum nicht identifiziert werden können.

Dies gelang durch entsprechende Vergleiche nach Modifizierung des Adsorbens durch unterschiedliche Aktivierung bzw. durch Präadsorption einer weiteren Substanz oder durch Modifizierung des Adsorptivs durch Reaktionen (Deuteriumaustausch) oder auch

durch Vergleiche zwischen strukturell ähnlicher Adsorptiven (Olefine).

Dabei wurden noch Bedeckungsanteile erfaßt, die IR-spektroskopisch nicht mehr untersucht werden konnten.

Eine wohldefinierte "irreversibel" adsorbierte Menge existiert jedoch nicht, wie am Beispiel CO_2 gezeigt wurde. Eine reproduzierbare Anfangsbedeckung als Ausgangszustand für die Thermo-desorption ist nur bei (willkürlicher) Festlegung der Dauer der "reversiblen" isothermen Desorption gegeben und stellt keinen Gleichgewichtszustand dar. Diese Festlegung bestimmt i.a. auch die Form des TD-Spektrums.

CO_2 zeigte einige Anomalitäten bei isothermer und thermischer Desorption. Bei der Ermittlung kinetischer Größen aus TD-Spektren ist daher eine sorgfältige Interpretation der Resultate erforderlich.

Obwohl mit Sicherheit angenommen werden muß, daß Al_2O_3 eine energetische Heterogenität bei seinen Zentren besitzt (erkennbar z.B. aus der Spektrenform), wurde bei isothermer Desorption (bei Annahme einer Desorptionsreaktion 1. Ordnung) eine konstante Aktivierungsenergie im Bedeckungsbereich $9-3 \cdot 10^{16}$ Moleküle / m^2 vorgetauscht.

Die Auswertung der TD-Spektren nach CVETANOVIC et al. (9) schien dieses Ergebnis im gleichen Bedeckungsbereich von $8-2 \cdot 10^{16}/\text{m}^2$ zu bestätigen.

Die dabei zugleich errechnete Abnahme des präexponentiellen Faktors bei sinkender Bedeckung, d.h. ein verringerter Entropie-

gewinn durch Desorption nach Vorbelegung bei 470 K gegenüber 370 K, könnte im Zusammenhang stehen mit der Beobachtung von ROSYNEK (38), der bei niedrigen CO_2 -Bedeckungen oberhalb 420 K mobile Adsorption annahm, unterhalb dieser Grenze jedoch eine hohe Beweglichkeit ausschloß. Die Berechnung des präexponentiellen Terms aus der REDHEAD'schen Fundamentalgleichung der Thermodesorption läßt jedoch je nach verwendeten Modell verschiedene Interpretationsmöglichkeiten zu, so daß aus diesem Ergebnis kein sicherer Schluß zu ziehen ist.

Grundsätzlich war die Deutung der Resultate über CO_2 auch dadurch erschwert, daß stets gleichzeitig mehrere Adsorptionsstrukturen vorlagen.

Bei den Olefinen konnte insgesamt eine feinere Differenzierung in drei Adsorptionzzustände vorgenommen werden, als nach bekannten Unterscheidungen von zwei Zentren durch CVETANOVIC und AMENOMIYA (9) und ROSYNEK und HIGHTOWER (10) für Olefine an Al_2O_3 bisher angenommen wurde.

In diesem Zusammenhang bieten sich für die Zukunft weitere Untersuchungsöglichkeiten an, z.B. Austauschversuche nach CO_2 -Präadsorption oder unter anderen Versuchsbedingungen, eine weitergehende Stufung und Variation der Aktivierungstemperatur oder schließlich der Einsatz anderer Olefine und Gifte.

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) H.KNÖZINGER und H.STOLZ, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 74, 1056 (1970)
- (2) H.KNÖZINGER, Angew.Chemie 80, 778 (1968)
- (3) J.W.HIGHTOWER und W.K.HALL, Trans.Faraday Soc. 66, 477 (1970)
- (4) J.B.PERI, J.Phys.Chem. 70, 3168 (1966)
- (5) J.W.HIGHTOWER und W.K.HALL, J.Catal. 13, 161 (1969)
- (6) D.S.MAC IVER, W.H.WILLMOT und J.M.BRIDGES, J.Catal. 3, 502 (1964)
- (7) A.CORADO, A.KISS, H.KNÖZINGER und H.-D.MÜLLER, J.Catal. 37, 68 (1975)
- (8) GY.GATI und H.KNÖZINGER, Proc.Int.Congr.Catal.,5th., Palm Beach,Fla., 1972, 1, 819, (1973)
- (9) R.J.CVETANOVIC und Y.AMENOMIYA, Adv.Catal. 17, 103 (1967)
- (10) M.P.ROSYNEK und J.W.HIGHTOWER, Proc.Int.Congr.Catal., 5th., Palm Beach,Fla. 1972, 2, 851 (1973)
- (11) Y.SAKURAI, T.ONISHI und K.TAMARU, Bull.Chem.Soc.Japan 45, 980 (1972)
- (12) T.KONDO und K.TAMARU, in "The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis", ed.E.Drauglis and R.I.Jaffe,Ple-num Press,New York 1975, p.525
- (13) H.KNÖZINGER, A.CORADO, GY.GATI, H.HIERSTETTER, A.KISS, R.LETTERER und H.D.MÜLLER, Proc.Symp.Mechanisms of Hydrocarbon Reactions,Siofok,Hungary 1973, p.333
- (14) B.T.HUGHES, C.KEMBALL und J.K.TYLER, J.C.S.Faraday I, 71, 1285 (1975)
- (15) H.KNÖZINGER und P.RATNASAMY, Catal.Rev.-Sci.Eng. 17(1), 31 (1978)
- (16) F.H.van CAUWELAERT und W.K.HALL, Trans.Faraday Soc. 66, 454 (1970)
- (17) I.YASUMORI und S.OHNO, Bull.Chem.Soc.Japan 39, 1302 (1966)
- (18) S.OHNO und I.YASUMORI, ibid. 41, 2227 (1968)
- (19) J.G.LARSON und W.K.HALL, J.Phys.Chem. 69, 3080 (1965)

- (20) P.C.SAUNDERS und J.W.HIGHTOWER, J.Phys.Chem. 74, 4323 (1970)
- (21) M.P.ROSYNEK, J.W.HIGHTOWER und W.D.SMITH, J.Catal. 23, 204 (1971)
- (22) H.PINES und J.MANASSEN, Adv.Catal. 16, 49 (1966)
- (23) GY.GATI und H.KNÖZINGER, Z.Phys.Chem.(Frankf.) 78, 243 (1972)
- (24) D.S.MAC IVER, H.H.TOBIN und R.T.BARTH, J.Catal. 2, 485 (1963)
- (25) J.B.PERI, J.Phys.Chem. 69, 220 (1965)
- (26) A.A.TSYGANENKO und V.N.FILIMONOV, J.Mol.Struct. 19, 579 (1973)
- (27) A.ZECCHINA, Disc.Faraday Soc. 52, 89 (1971)
- (28) E.BORELLO, A.CIMINO, G.GHIOTTI, M.LO JACONO, M.SCHIAVELLO und A.ZECCHINA, *ibid.* 52, 149 (1971)
- (29) C.MORTERRA, G.GHIOTTI, E.GARRONE und F.BOCQUZZI, J.C.S. Faraday I, 72, 2722 (1976)
- (30) L.PAULING, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd ed., Cornell Univ.Press, Ithaca, New York 1960, p.548
- (31) H.P.BOEHM, Adv.Catal. 16, 179 (1966)
- (32) B.C.LIPPENS und J.J.STEGGERDA, in "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", ed. by B.G.Linsen, Academic Press, London, New York 1970, p.171
- (33) B.C.LIPPENS, J.H.de BOER, Acta Cryst. 17, 1312 (1964)
- (34) A.J.LEONARD, P.N.SEMAILLE und J.J.FRIPIAT, Proc.Br.Ceram.Soc. 103, (1969)
- (35) N.D.PARKYNS, Proc.Int.Congr.Catal., 5th., Palm Beach, Fla., 1972, 1, 255 (1973)
- (36) N.D.PARKYNS, J.Phys.Chem. 75, 526 (1971)
- (37) P.FINK, Rev.Roum.Chim., 14, 811 (1969)
- (38) M.P.ROSYNEK, J.Phys.Chem. 79, 1280 (1975)
- (39) Y.AMENOMIYA, Y.MORIKAWA und G.PLEIZIER, J.Catal. 46, 431 (1977)
- (40) C.MORTERRA, A.ZECCHINA, S.COLUCCIA und A.CHIORINO, J.C.S. Faraday I, 73, 1544 (1977)
- (41) H.KNÖZINGER, H.KRIETENBRINK, H.-D.MÜLLER und W.SCHULZ, Proc.6th.Int.Congr.Catal., London, 1976, Vol.1, Chemical Soc., London, 1977, p.183

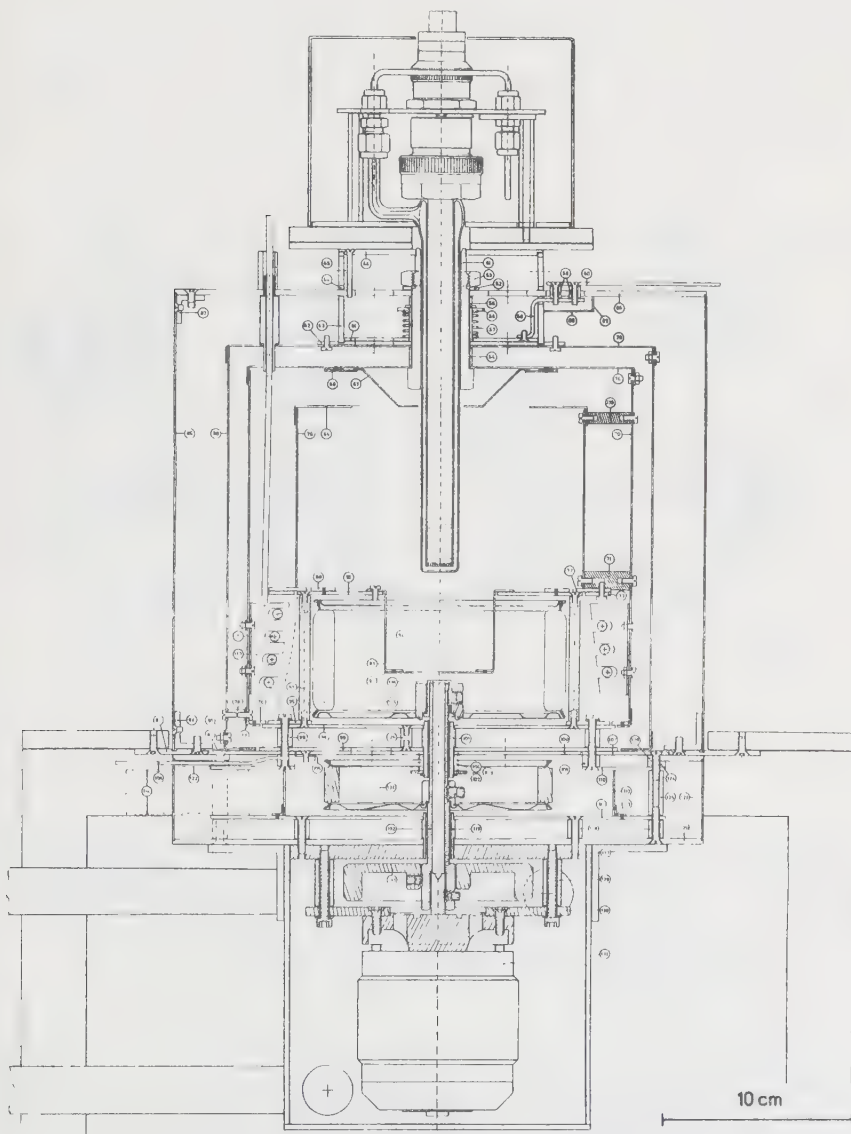
- (42) H.KRIETENBRINK und H.KNÖZINGER, Z.Phys.Chem.(Frankf.) 102, 43 (1976)
- (43) C.MORTERRA, A.CHIORINO, G.GHIOTTI und E.GARRONE, J.C.S. Faraday I, 75, 271 (1979)
- (44) H.KNÖZINGER und H.-D.MÜLLER, Diss.Univ.München, 1977, S.169
- (45) M.S.SCURRELL und C.KEMBALL, J.C.S. Faraday I, 72, 818 (1976)
- (46) Y.AMENOMIYA, J.Catal. 22, 109 (1971)
- (47) J.L.CARTER, P.J.LUCCHESI, P.CORNEIL, D.J.C.YATES und J. H.SINFELT, J.Phys. Chem. 69, 3070 (1965)
- (48) D.J.C.YATES und P.J.LUCCHESI, J.Phys.Chem. 67, 1197 (1963)
- (49) V.HOPFE und G.MARX, Z.Chem. (Leipzig) 12, 370 (1972)
- (50) H.KNÖZINGER, H.STOLZ, G.CLEMENT und W.MEYE, Chem.-Ing. Techn. 42, 548 (1970)
- (51) H.SPANNHEIMER, Dipl.-Arbeit Univ.München 1963
- (52) H.SPANNHEIMER, Diss. Univ. München 1965
- (53) G. KINSHOFER, Dipl.-Arbeit Univ. München 1968
- (54) W.SCHUBART, Dipl.-Arbeit Univ. München 1972
- (55) T.W.HICKMOTT und G.EHRLICH, J.Phys.Chem.Solids, 5, 47 (1958)
- (56) A.W.SMITH und S. ARANOFF, J.Phys.Chem. 62, 687 (1958)
- (57) P.A.REDHEAD, Trans.Farad.Soc. 57, 641 (1961)
- (58) P.A.REDHEAD, Vacuum 12, 203 (1962)
- (59) G.CARTER, Vacuum 12, 245 (1962)
- (60) G.EHRLICH, J.appl.Phys. 32, 4 (1961)
- (61) R.J.CVETANOVIC und Y.AMENOMIYA, J.Phys.Chem. 67, 144 (1963)
- (62) R.J.CVETANOVIC und Y.AMENOMIYA, J.Phys.Chem. 67, 2046 (1963)
- (63) R.J.CVETANOVIC und Y.AMENOMIYA, J.Phys.Chem. 67, 2075 (1963)
- (64) V.I.YAKERSON, V.V.ROZANOV und A.M.RUBINSHTAIN, Surface Sci. 12, 221 (1968)
- (65) J.M.SEDLAK und R.A.BEEBE, J.Coll.Interf.Sci. 47, 2, 483 (1973)
- (66) F.E.WITTIG, Univ.München, persönl. Mitteilung
- (67) R.KAISER, "Gaschromatographie in der Gasphase I", Bibliogr. Inst. Mannheim, 1960, S. 119

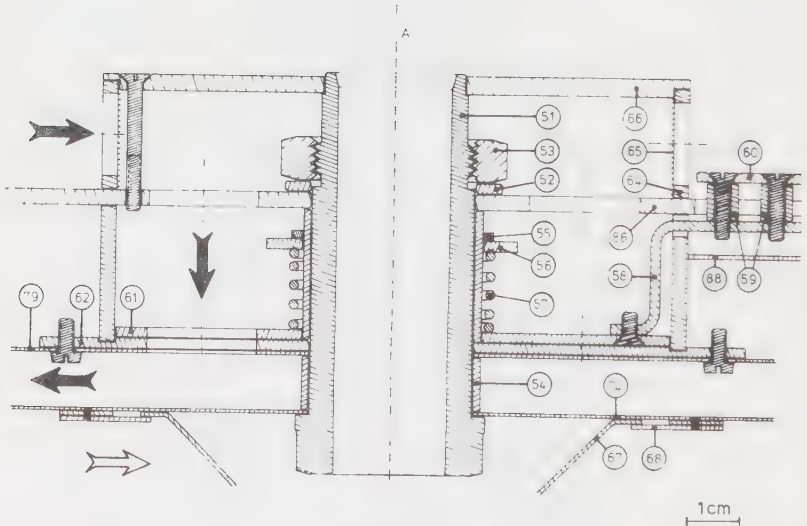
- (68) H.KNÖZINGER, Habilitationsschrift, München 1966
- (69) D. DAUTZENBERG, Diss. Univ. München 1979
- (70) W.MC FADDEN, "Technics of Combined Gas Chromatography / Mass Spectrometry", Wiley Interscience, New York 1973, p.183
- (71) A.WEISS, Univ. München, persönl. Mitteilung
- (72) B.STÜBNER, Diss. Univ. München 1978
- (73) H.JEZIOROWSKI, Univ.München, persönl. Mitteilung
- (74) M.GOEDERT und G.GUICHON, J.Chromatogr.Sci. 7, 323 (1969)
- (75) A.J.M.KEULEMANS, "Gaschromatography", Reinhold Publ. Corp., New York 1970, p. 79 - 93
- (76) R.S.HANSEN, R.R.FROST und J.A.MURPHY, J.Phys.Chem. 68, 2028 (1964)
- (77) LANDOLT-BÖRNSTEIN, "Zahlenwerte und Funktionen", II.Band 2.Teil, Springer-Verlag, Berlin, Gött., Heidelb. 1960
- (78) D'ANS-LAX, "Taschenbuch f.Chemiker u.Physiker", Springer-Verlag, Berlin 1943
- (79) G.SPITELLER, "Massenspektroskopische Strukturanalyse organischer Verbindungen", Verl.Chemie, Weinheim 1966
- (80) J.SEIBL, "Massenspektrometrie", Akad.Verlagsges.Frankfurt/M., 1970
- (81) H.KNÖZINGER und H.STOLZ, Fortschr.Koll.u.Polymere 55, 16 (1971)
- (82) C.MORTERRA, S.COLUCCIA, E.GARRONE und G.GHIOTTI, J.C.S. Faraday I, 75, 289 (1979)
- (83) H.STOLZ und H.KNÖZINGER, Kolloid-Z.u.Z.Polymere 243, 71 (1971)
- (84) W.STÄHLIN, Diss. Univ. München 1976
- (85) J.T.RICHARDSON, H.FRIEDRICH und R.N.MC GRILL, J. Catal. 37, 1 (1975)
- (86) H.KRAL, G-I-T, Fachzeitschrift für das Laboratorium, 11, 699 (1967)
- (87) H.KRAL, ibid., 11, 1179 (1967)
- (88) W.W.WENDLANDT, "Thermal Methods of Analysis", Interscience Publishers, New York, 1964, p.132,168
- (89) J.T.RICHARDSON und H.FRIEDRICH, J.Catal.,37, 8 (1975)
- (90) H.KNÖZINGER und H.SPANNHEIMER, J.Chromatogr. 16, 1 (1964)

- (91) H.KNÖZINGER und H.SPANNHEIMER, Z.Phys.Chem.(Frankf.)
45, 117 (1965)
- (92) H.KNÖZINGER, Adv.Catal. 25, 184 (1976)
- (93) S.ROSS und J.P.OLIVIER, "On Physical Adsorption", Wiley
Interscience, New York 1964
- (94) D.A.KING, Surf.Sci. 64,43 (1977)
- (95) C.H.KLINE und J.TURKEVICH, J.Chem.Phys. 12, 300 (1944)
- (96) S.J.GREGG und J.D.F.RAMSEY, J.Phys.Chem. 73, 1243 (1968)
- (97) Y.AMENOMIYA und R.J.CVETANOVIC, J.Catal. 18, 329 (1970)
- (98) P.J.LUCCHESI, L.J.CARTER und D.J.C. YATES, J.Phys.Chem.
66, 1451 (1962)
- (99) Y.AMENOMIYA, J.H.B.CHENIER und R.J.CVETANOVIC, J.Catal.
9, 28 (1967)
- (100) W.K.HALL, H.P.LEFTIN, F.J.CHELESKE und D.E.O'REILLY, J.Ca-
tal. 2, 506 (1963)
- (101) H.KNÖZINGER, H.HIERSTETTER, A.CORADO, A.KISS, T.D.MÜLLER
und R.LETTERER, Acta Cient.Venez. 24, Supl.2, 151 (1973)

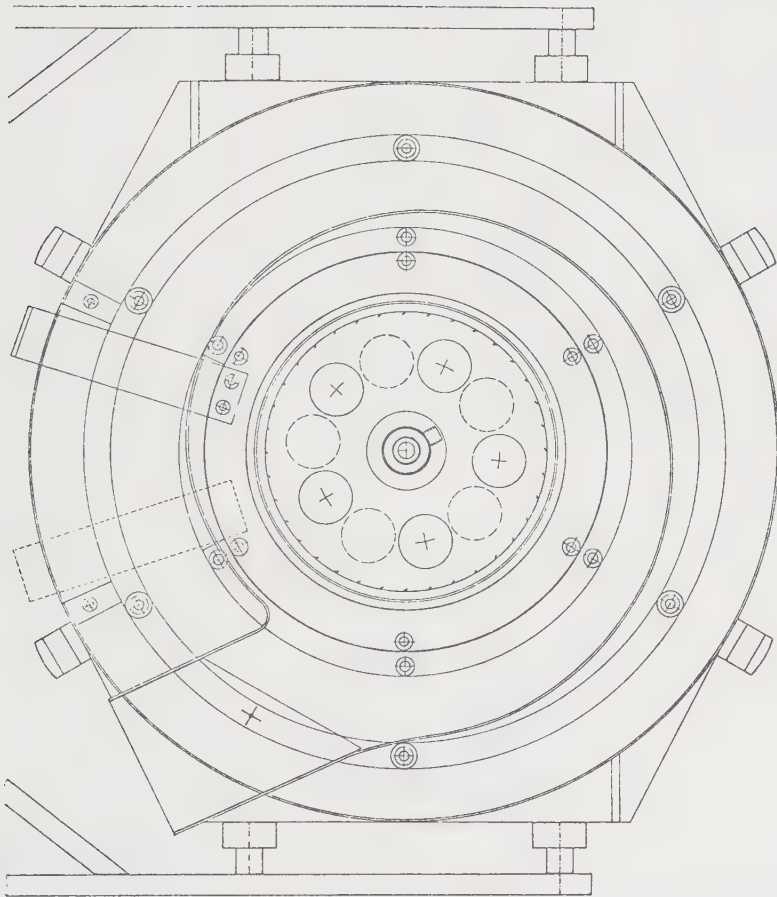
A N H A N G

Maßstäbliche Zeichnungen des Gebläseofens





Blatt 03 Schnitt durch das Gebläseofenoberteil mit zentraler Reaktorkopfeinführung (51) und Kühllufteinlaß bei geöffneter 5-Loch-Scheibe (61). Schwarze Pfeile : Kühlluft, weißer Pfeil : Heißluft



5 cm

Blatt 04 Gebläseofenunterteil mit Kühlluftgebläse und seitlichem Luftauslaß (Schnitt in Ebene (A) von Abb.10). Zusätzlich sind die beiden 5-Loch-Scheiben des Luftschiebers in geschlossenem Zustand gezeigt.

Lebenslauf

Wolfgang Schubart	8190 Wolfratshausen, Margeritenstr.48
Geburtstag	13.4.1942
Geburtsort	Plauen/Sachsen
Familienstand	verheiratet, ein Kind
Konfession	evangelisch

Schulbildung

1949-1953	Volksschule in Lengerich/Westf. und Osnabrück
1953-1962	Gymnasium, naturwissenschaftl. Zweig
1.3.1962	Abitur

Studium

	Physik
SS 62 - WS 66/67	Universität Münster
1.12.1966	Diplom-Vorprüfung
SS 67	Technische Universität Berlin
WS 67/68 - SS 72	Universität München
22.7.1972	Diplom-Hauptprüfung
1.12.1972	Beginn der Doktorarbeit

Berufstätigkeit

1.1.1978 -	Testingenieur beim Photo-Physikalischen
31.3.1980	Testinstitut Normtest, München
seit 1.4.1980	Prüfer beim Deutschen Patentamt

